

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-076443

(43)Date of publication of application : 19.06.1979

(51)Int.Cl.

C25D 3/00
C25D 3/04

(21)Application number : 52-144255

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 30.11.1977

(72)Inventor : BABA TOSHIHIKO
ITO TADASHI
TASHIRO YUTAKA

(54) FLUORINE TYPE SURFACTANT MIXTURE SUITABLE FOR PREVENTING PLANTING MIST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title economical multi-component type mixt. having a long-lasting effect, obtd. by mixing perfluorooctanesulfonic acid or its salts with perfluoroalkanesulfonic acids or their salts.

CONSTITUTION: Perfluorooctanesulfonic acid or its salts of formula I are mixed with perfluoroalkanesulfonic acids or their salts of formula II by means of Brabender or the like, or they are mixed in the stage of their precursors, perfluoroalkanesulfonyl fluorides, and hydrolyzed. In formulae I, II, X is H, an alkali metal, an alkaline earth metal, NH₃, a quat. alkylamine whose alkyl moiety is 1W4C, or a salt forming substance which makes the cpd. of formula I or II water insol. and n is an integer of 1W7. This mixt. is of 2W8-component type.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫公開特許公報 (A)

昭54—76443

⑮Int. Cl.²
C 25 D 3/00
C 25 D 3/04識別記号 ⑯日本分類
12 A 230.2
12 A 231.3⑰内整理番号
7602—4K
7602—4K⑯公開 昭和54年(1979)6月19日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭メツキのミスト防止に適したフッ素系界面活性剤混合物

大阪府泉南郡阪南町鳥取1355番地の122 南海団地3丁目2番地

⑮特 願 昭52—144255

⑯發明者 田代豊

⑮出 願 昭52(1977)11月30日

泉大津市条南町4の17

⑯發明者 馬場俊彦

⑮出願人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下三丁目35番58

高石市高師浜4の5の7

明細書

1. 発明の名称

メツキのミスト防止に適したフッ素系界面活性剤混合物

で示されるバーフルオロアルカンスルホン酸またはそれらの塩類

2. 特許請求の範囲

一般式

 $C_n F_{2n+1} SO_3 X$ (I)(但し、式中Xは上記(I)式におけると同様であるとし、
nは1~7の正の整数であるものとする。)

で示されるバーフルオロオクタンスルホン酸またはその塩類

とを混合せしめて成るメツキ浴のミスト防止剤に適した2ないしは8成分系フッ素系界面活性剤混合物。

但し、式中Xは水素原子；アルカリ金属、アルカリ土類金属；アンモニア；炭素数4以下のアルキル基をもつた4級アルキルアミン；あるいはその他の上記一般式(I)で示される化合物を水可溶性となす塩形成性物質を表わすものとする。

と、一般式

 $C_n F_{2n+1} SO_3 X$ (II)

3. 発明の詳細な説明

本発明はメツキ浴のミスト防止剤として適したフッ素系界面活性剤混合物に関するものである。

メツキ、就中、装飾クロムメツキ工程において、極めて発生する大量の水素ガスもしくは酸素ガス、あるいはこれらに同伴して発生する腐食性の強いクロムミストが空気中に飛散して作業環境を著しく悪化させるという極めて厄介な問題を投げかけている。

そのための一つの解決策として、クロムメツキ浴中で安定

なパーグルオロアルカンスルホン酸またはその塩の少量添加によつて浴表面に泡の層を形成させるという方法が提案されそのうちの幾つかの化合物が実用に供されているが、未だ不充分な点が多い。

従来のメツキ浴添加剤のうち最も安定で、多く使用されているのはパーグルオロオクタンスルホン酸塩であるけれども、このものとても猶か、実用上の観点から再検討されなければならない不合理な点が種々指摘される。

まず第一に、当該パーグルオロオクタンスルホン酸塩はオクタンスルホニルハライドの電解フツ素化により得られたパーグルオロオクタンスルホニルフルオライドをさらに加水分解し造塩して得られるものであるが、この電解フツ素化時にC-C結合の切断、再結合などが誘起されて、目的とする上記パーグルオロオクタンスルホニルフルオライドの收率は高々25~30%程度のものにしかすぎず、したがつてこれか

特開昭54-76443(2)
ら得られる塩も亦、当然のことながら割高な製造コストを甘受しなければならないことであり、このことが当のメツキ業界へ多大な経済的負担を強要している。

第二に、かかるパーグルオロオクタンスルホン酸塩は本質的にその泡の比重が極めて小さく、カサ高であるために排気ダクトに吸い込まれてその都度損失される。

さらに今日、6価クロムイオンの排水規制により、洗滌液中のクロムイオン含有廃水を濃縮回収することが行なわれているが、水の蒸留時に当該スルホン酸塩による著しい泡立ちが、この回収作業をも困難なものにしている。

第三に、当該スルホン酸塩はこれをメツキ浴中へ添加した初期においては優れたミスト防止効果が期待できるが、添加後は比較的早期に分解を起こして泡が消失してしまう。

そのため短かい時間をおいてその都度、メツキ浴への補充を続けなければならなく、このことは矢張り作業性と併せ

字加入

て経済性の点に依然として課題を残すものである。

こうした欠点は炭素数が9以上のパーグルオロアルカンスルホン酸塩の場合においても同様に認められる。他方、この種のクロムメツキ浴添加剤として有用なものにはパーグルオロアルキルシクロヘキサンスルホン酸塩がある。

しかしながら、こうした環状構造を有するスルホン酸塩は同一炭素数を有する鎖状構造のものに比較して著しく界面活性が劣る上に、メツキ浴液面へ有効な泡の層を形成する能力にも乏しいものである。

殊に、メツキ浴の温度が高くなると、上記環状構造を有するスルホン酸塩の両能力は共に一層その有効性を低下せしめることになる。

しかるに、本発明者らはこのパーグルオロオクタンスルホン酸塩の比較的良好な有効性に着目し、この有効性をそのままにすること、前述した如き該スルホン酸塩自体の欠点を解

消せしめんとして鋭意研究した結果、本発明に到つたものである。

すなわち、本発明は一般式



で示されるパーグルオロオクタンスルホン酸または、その塩類

但し、式中Xは水素原子；アルカリ金属、アルカリ土類金属；アンモニア；炭素数4以下のアルキル基をもつた4級アルキルアミン；あるいはその他の上記一般式(I)で示される化合物を水可溶性となす塩形成性物質を表わすものとする。

と、一般式



で示されるパーグルオロアルカンスルホン酸またはそれらの塩類

（但し、式中Xは上記(I)式におけると同様のものであるとし、nは1～7なる正の整数であるものとする。）

とを混合せしめて成る、メツキ浴のミスト防止剤に適した2～8成分系フッ素系界面活性剤混合物を提供するものである。

ここにおいて、上記(II)式で示される「パーフルオロアルカンスルホン酸またはそれらの塩類」としては、主として炭素数8のオクタンスルホニルハライドを電解フッ素化するさいに、C-C結合の切断により副次的に生成する炭素数7以下のパーフルオロアルカンスルホニルハライドから誘導されるものを指称するものであり、単体でも混合物でも差支えない。

このように、本発明混合物を構成する前記パーフルオロアルカンスルホン酸は電解フッ素化副生物もそのまま使用できるので、本発明混合物は一層経済的である。

完し合ひようにしてメツキ浴中で挙動するからであろうと推測するものである。

本発明混合物の成分(I)および(II)におけるそれぞれのパーフルオロアルキル基は該アルキル基中の水素原子が完全にフッ素原子で置換されたものが好ましいが、部分的にフッ素原子で置換されたものでも勿論有効であり、またこのパーフルオロアルキル基は直鎖状であれ、分岐状であれ、効果上重大な変更をもたらすものではないから、そのいずれでもよいし、あるいはそのいずれもが混合されていてよい。

前記成分(I)および(II)の混合割合は、当該混合物が所要とする好ましい効果を発現する限り特に限定されるものではないが、好ましくは成分(I)の5～90重量%に対し、成分(II)の5～10重量%となる割合である。このうち、成分(II)は一種のみならず、二種以上の混合物であ

特開昭54-76443(3)

また、本発明混合物はメツキ浴液面上に粘稠で、かつ緻密な泡を形成するのみならず、洗浄液の回収作業においても泡立ちによるトラブルを起こすこともない。

さらに、本発明混合物はメツキ浴中で活性にして安定であるため、該混合物から生じた泡も長時間に亘つて持続されるから、ミストの飛散を長期に亘つて効果的に防止することができる。

ところで、本発明混合物によりもたらされる上記した種々の効果は、前記(II)式で示されるパーフルオロアルカンスルホン酸またはそれらの塩類のみではメツキ浴の界面活性性能に乏しい上に、発泡能を有しないという事実を考慮に入れれば、まったく予測し難いものであるといえよう。

本発明者らは、こうした好ましい効果を発現する詳細な理由については判つていないが、恐らくは本発明混合物が多成分系のものであるために、それぞれの成分が相互に補

つてもよいことは勿論である。

他のフッ素系化合物や非フッ素系化合物を、
本発明混合物には、前記成分(I)および(II)の総量中

1/2字加入

20重量%以下、好ましくは5重量%以下の範囲で配合してもよく、かかるものも何んら支障なくそのまま使用できることは勿論である。

ところで、本発明混合物を構成する成分(I)または(II)は、高収率でしかも高純度で調製ないしは調達されるものであれば、いずれの調製ないしは調達法によるものでもよいが、パーフルオロアルカンスルホニルフルオライドと前記一般式(I)または(II)中における上記塩形成性物質の水溶液とを加水分解反応せしめ、次いでこの反応生成物を乾燥せしめる方法が一般的である。

而して、本発明の界面活性剤混合物を得るにさいし、当該混合物を構成する前記成分(I)と(II)とを混合する方法としては、これら(I)と(II)をたとえばブレンダーなど

を用いて機械的にブレンドせしめるか、あるいはこれら各成分(I)と(II)との前駆物質であるパーグルオロアルカンスルホニルフルオライドの段階で混合し、次いでこれらの混合物のままに加水分解せしめるかするのが好ましい。

かくして得られた本発明の界面活性剤混合物はメツキ浴から発生するミストの防止剤として炭酸水素ナトリウムなどの発泡分散剤と混合して、あるいは水系溶媒に溶解させて初投用としても、補充用としても適するものであるが、金属の酸エッティング、金属の化学研磨あるいは化学メツキなどの種々の用途に向けられて、強酸、強酸化ないしは強還元剤などの雰囲気下でよく安定に作用するものであるから極めて有用なものである。

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

以下において、部とあるのは特に断りのない限りすべて重量基準であるものとする。

実施例 3

界面活性剤として次の二成分を用いる以外は、実施例1と同様に処理して、本発明混合物を得た。

パーグルオロオクタンスルホン酸カリウム 20部
パーグルオロヘキサンスルホン酸カリウム 80部

実施例 4

下記の組成になる混合液にトリエチルアミン水溶液を混合したのち、40°Cの温度で6時間反応せしめて、パーグルオロアルカンスルホン酸トリエチルアミン塩の混合物を得た。

パーグルオロオクタンスルホニルクロライド 50部
パーグルオロヘプタンスルホニルクロライド 70部
パーグルオロヘキサンスルホニルクロライド 30部
パーグルオロベンタンスルホニルクロライド 13部

以上の各実施例において得られた四種の試料について、ク

特開昭54-76443(4)

実施例 1

下記する四成分をヘンシリミキサーで30メッシュの粒子径になるように粉碎混合せしめて本発明混合物を得た。

パーグルオロオクタンスルホン酸カリウム 40部
パーグルオロヘプタンスルホン酸カリウム 14部
パーグルオロヘキサンスルホン酸カリウム 36部
パーグルオロベンタンスルホン酸カリウム 10部

実施例 2

界面活性剤を次の四成分の混合物に代える以外は、実施例1と同様に行なつて本発明混合物を得た。

パーグルオロオクタンスルホン酸カリウム 46部
パーグルオロヘプタンスルホン酸カリウム 13部
パーグルオロヘキサンスルホン酸カリウム 32部
パーグルオロベンタンスルホン酸カリウム 9部

ロムメツキ浴中の効果を観測し、これらの結果を第1表にまとめて示した。メツキ条件は次の通りであつた。

メツキ液組成	クロム酸	25.0 g/l
	硫酸	2.5 g/l
陽極	鉛板	
陰極	黄銅板	
メツキ液量	500 ml (ガラス槽中)	
陰極電流密度	9.4 A/dm ²	
電圧	5 V	

このメツキ液中に各試料を0.1 g/lの濃度になるように添加し、表面張力の変化、並びに泡の状態及び泡の変化について観察したものである。

なお、比較のため、上記と同様の条件で以て次の四種のパーグルオロアルカンスルホン酸塩の各単体について行なつた処も第1表に併せて示した。

比較例 1

バーフルオロオクタンスルホン酸カリウム

比較例 2

バーフルオロヘプタンスルホン酸カリウム

比較例 3

バーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム

比較例 4

バーフルオロベンタンスルホン酸カリウム

第 1 表 [表面張力 (dyne/cm; 40°C) と泡の状態との経時変化]

	通電前	通電後 経過時間 (hrs)					
		40	80	120	160	200	240
実施例	1 29.0	30.5	33.0	32.0	33.0	35.0	36.5
		粘稠な泡が立つ					
	2 28.5	29.5	32.0	32.0	34.0	37.0	37.5
比較例	3 34.0	37.0	37.0	38.0	36.0	42.0	43.0
		同上					
	1 20.5	23.5	26.0	30.0	36.0	55.0	64.5
比較例	2 36.5	軽い泡が立つ					
		36.5	42.0	41.0	47.0	47.0	50.5
	3 49.5	泡立たず、ミスト防止もせず					
		49.0	52.0	測定不能			
	4 55.0	63.0	65.0	測定不能			
		泡立たず、ミスト防止もせず					

これらの結果からも明らかのように、本発明の混合物は
粘稠な泡を形成する能力があり、しかもその效能が長時間
に亘つて持続されることであるが、こうした当該混合物の
挙動を各単体のそれと考え併わせると、当該混合物は全く
意外なそして優位性のある挙動を示すものであるといえる。
なお、実施例4において得られた混合物も実施例1のそ
れとほぼ同様な挙動を示した。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 56-118273

(43) Date of publication of application : 17.09.1981

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 55-020017

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22) Date of filing : 20.02.1980

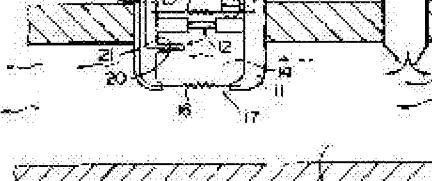
(72)Inventor : NAKAMURA MASASHI

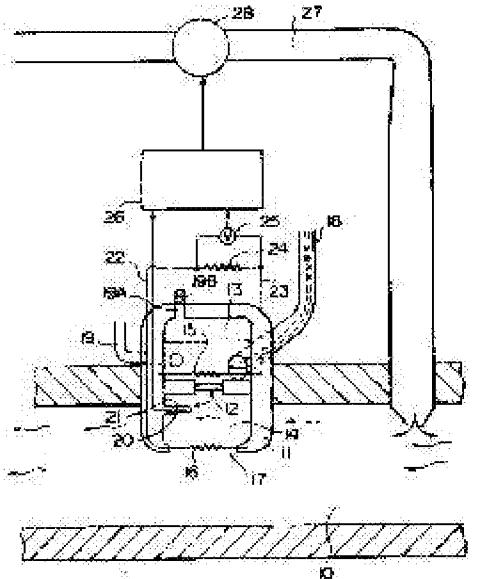
(54) CONCENTRATION SENSOR FOR FUEL CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable accurate measurement of the fuel concentration of a fuel cell, by introducing electrolyte of a measured fuel cell into another fuel cell of a small capacity, detecting the fuel concentration and the temperature of the electrolyte introduce, being followed by correcting the concentration detecting signal according to the temperature detecting signal.

CONSTITUTION: A body 11 is partitioned with a diaphragm 12 into an air-electrode chamber 13 and a fuel-electrode chamber 14, where an air electrode 15 and a fuel electrode 16 are located in parallel to one another. Electrolyte of a measured liquid-fuel cell which contains fuel is introduced into the fuel-electrode chamber 14 through an opened inlet 17 facing to introduction path 10. The temperature of the measured electrolyte introduced into the fuel-electrode chamber 14 is always detected by either a thermocouple or thermistor 21 which is installed within a projection 20 protruding toward the fuel-electrode chamber. A great resistance 24, the voltage across which is measured as an output signal of a sensor by a voltmeter 25, is connected to between the fuel electrode 16 and the air electrode 15 by means of lead wires 22 and 23.





LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56-118273

⑮ Int. Cl.³
H 01 M 8/04

識別記号

厅内整理番号
7268-5H

⑯ 公開 昭和56年(1981)9月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ 燃料電池の濃度センサ

横須賀市森崎4-15-5

⑯ 特 願 昭55-20017

⑯ 出 願 人 日産自動車株式会社

⑯ 出 願 昭55(1980)2月20日

横浜市神奈川区宝町2番地

⑯ 発明者 中村正志

⑯ 代 理 人 弁理士 後藤政喜

明細書

発明の名称

燃料電池の濃度センサ

特許請求の範囲

隔膜によつて仕切られた燃料極室と空気極室と、該燃料極室と空気極室に収められた燃料極と空気極と、燃料極室に被測定電解液を導入する手段と、該電解液の温度を検出する手段と、空気極室に一定の濃度で空気を含む電解液を導入する手段と、燃料極と空気極との間に生じるセンサ出力信号を前記温度検出手段の出力信号により補正する手段とを具備した燃料電池の濃度センサ。

発明の詳細な説明

本発明は、例えは電気自動車用液体燃料電池において、その電解液中の燃料濃度を検出するセンサに関する。

燃料と酸素とを電気化学反応させて、電気エネルギーを取り出すという燃料電池は、熱ロスが極めて少なく、これを電動モータと組み合わせれば、原理的には通常の内燃機関に比べて、非常にエネ

ルギー効率の良好な自動車を実現することができ

る。

燃料電池としては、既に水素-酸素燃料電池が宇宙機器等において実用化されているが、これをそのまま電気自動車に適用しようとすると、発火しやすくしかも気体である水素燃料を、いかにして貯蔵積載するかという方法に困難さがあり、その実現性は極めて乏しいものである。

そこで、液体であるメタノールを用いた燃料電池が注目されており、本出願人により性能面で大幅に改善されたメタノール燃料電池が既に提案されている。

また、メタノールは石炭の液化による製造が考えられており、したがつて石油に代わるエネルギーの面からも、このメタノール燃料電池は期待がもたれている。

今、この燃料電池について、第1図の概略図を参照しながら簡単に説明する。

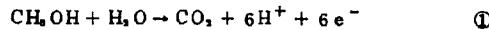
伝導性のある担体の表面に、例えは白金系の合金がコーティングされて、燃料極1と空気極2と

が形成されており、その間では電解液室3が区画形成されている。

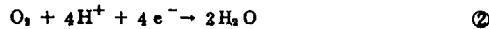
電解液室3には、電解液として硫酸水溶液が満たされており、また電解液室3はメタノールをカットする隔膜4によつて、燃料極側と空気極側とに仕切られている。

電解液には、通路5を経て燃料のメタノールが導入されるようになつており、また空気極2を挟んで電解液室3の反対側に形成された空気室6には、通路7を経て空気が導入されるようになつておる。

燃料極1では、電解液中のメタノールと水とが、次式の如く反応する。



他方、隔膜4の作用で付近にメタノールの存在しない空気極2では、空気室6から空気極2の粗体を通り抜けて電解液中に溶解した酸素と、電解液中の水素イオンと、燃料極1で発生した電子とが、次式の如く反応する。



られるが、この場合、燃料濃度と電解液の電気伝導度とは、極めて鈍い対応関係となつてゐるため、検出精度が不十分であるという難点をもつ。

本発明は、上記の観点に立つてなされたもので、超小型の微小容量燃料電池を別途に形成し、これに被測定燃料電池の電解液を導入して発電させ、その時の超小型電池の起電力に基づいて、電解液中の燃料濃度を正確に検出できるようにした濃度センサを提供することを目的とする。

以下図面によつて説明する。第2図は本発明の実施例を示す概略的な断面図である。

図において、10は被測定液体燃料電池の燃料を含む電解液(すなわち第1図のものでいえば、燃料極1側の電解液)の導入通路で、該通路壁にはセンサ素子部を収めたセンサボディ11が装着されている。

ボディ11の内部は、隔膜12によつて、空気極室13と燃料極室14とに仕切られており、これら両室13と14には、ワイヤ型の空気極15と燃料極16が隔膜12に対して平行して配置さ

ことで、燃料極1で発生し、空気極2で消滅する電子が発電エネルギーを供給する。

ところで、このような燃料電池にあつては、電解液中のメタノール濃度、ならびに電解液の温度に依存して、その起電力が変動する。

電気自動車の駆動源として、その起電力が変動することは、運転上好しくないので、実際にこの燃料電池を自動車に積載する場合には、その起電力を常に一定の値に保つような制御機構が必要となる。

概念的には、電解液中のメタノール濃度、ならびに電解液の温度を検出しながら、それらをファードバック的に制御すれば、起電力を一定に保つことは可能である。

したがつて、このようなメタノール等の液体燃料電池における制御機構では、まずは少くとも電解液中の燃料の濃度を検出するセンサが必要となる。

そこで、手取り早い方法として、電解液の電気伝導度により、燃料濃度を検出することが考

れています。

このうち燃料極室14には、導入通路10に面して開口した入口部17から、燃料を含む被測定電解液が導入される。

他方、空気極室13には、2分割通路18を経て、燃料を含まない電解液(すなわち第1図のものでいえば、空気極2側の電解液)と、空気とが導入される。その際、空気極15の付近の電解液中の酸素濃度が常に一定となるように、導入空気量はコントロールされる。

また、空気極室13に導入された上記の電解液は、排出通路19を経て、被測定燃料電池へ戻され、空気は出口19Aから電解液の飛散防止フィルタ19Bを経て外部に排出される。

隔膜12は、燃料、例えばメタノールを通さない特性をもつて、燃料極室14から空気極室13へと、燃料が進入する恐れはない。

さらに、燃料極室14に導入される被測定電解液の温度は、燃料極室内に突出した突起20の内部の熱電対またはサーミスター21によつて、常時

負出される。

このようにして、センサボディ 1 1 の内部には、一種の液体燃料電池が形成されているが、ただし、その容量（主として燃料極 1 6 と空気極 1 5 の表面積）は、被測定液体燃料電池に比べて、極めて小さな値に設定される。

一方、センサボディ 1 1 の外部においては、リード線 2 2, 2 3 を介して、燃料極 1 6 と空気極 1 5 の間に所定の高抵抗 2 4 が接続しており、該抵抗 2 4 の両端電圧が、センサ出力信号として、電圧計 2 5 によって計測される。

次に作用を中心にしてさらに説明する。センサボディ 1 1 の内部のセンサ素子部は、一種の液体燃料電池として作動する。

したがつて、空気極室 1 3 の電解液中の酸素濃度を常に一定とすると、この電池の負荷、つまり抵抗 2 4 の値が一定であるから、その起電力は、燃料極 1 6 の近傍の電解液の燃料濃度と温度とに依存する。

かくして、補正部 2 6 において、上記の起電力

すなわち電圧計 2 5 の出力信号を、燃料極近傍の電解液の温度信号すなわち熱電対またはサーミスタ 2 1 の出力信号によつて、適宜に補正すれば、燃料極 1 6 の近傍の電解液の燃料濃度、換言すると被測定燃料電池の電解液中の燃料濃度を適確に検出することが可能となる。

この場合、濃度センサとしてのセンサボディ内の燃料電池の容量は、極めて小さく設定されているので、その発電作用によつて失なわれる電解液中の燃料量は、無視できるほど微量である。

したがつて、この濃度センサを装着したとしても、被測定燃料電池の電解液中の燃料濃度が影響される恐れはない。

メタノール燃料電池に適用した場合につき、この濃度センサの出力電圧特性を示せば、例えば第 3 図に示す如く、電解液中のメタノール濃度に対して極めて敏感にその出力電圧が変動してゆく。

すなわち、この濃度センサによれば、極めて精度良くメタノール濃度を検出することができる。

この濃度センサの適用例としては、例えば導入

通路 1 0 に接続した燃料供給通路 2 7 に、ポンプ 2 8 を介して、このポンプ 2 8 の駆動を補正部 2 6 の補正信号により制御して、燃料の供給をコントロールすれば、確実に電解液中の燃料濃度を常に一定の値に保つことができる。

以上説明したように、本発明では、被測定燃料電池に比べ超小型の燃料電池を形成し、これに被測定燃料電池の電解液を導入して、その液中燃料濃度を検出する一方、前記電解液の温度を検出して、この検出信号により前記の濃度検出信号を補正するので、被測定液中の燃料濃度に影響を与えることなく、極めて正確に燃料濃度を検出することができる。

図面の簡単な説明

第 1 図はメタノール燃料電池の概略図、第 2 図は本発明の実施例を示す概略断面図、第 3 図はその出力電圧特性の一例を示す説明図である。

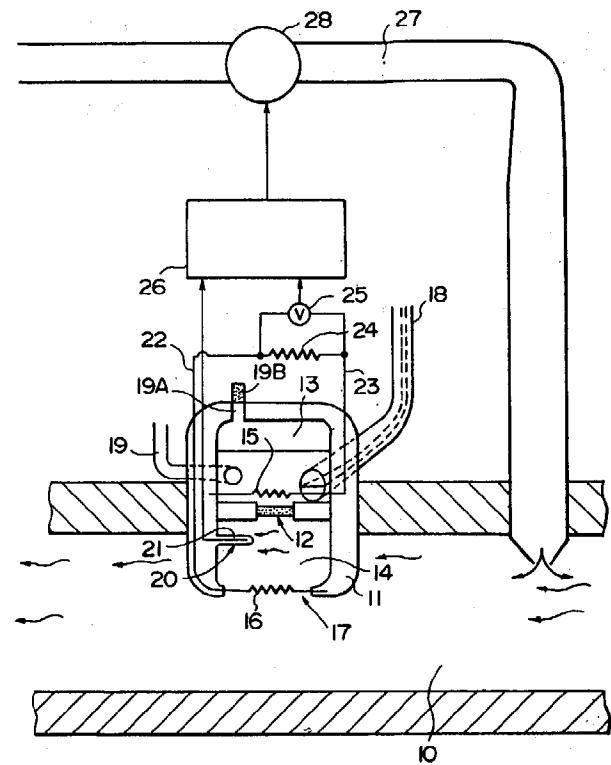
1 0 …導入通路、1 2 …隔膜、1 3 …空気極室、
1 4 …燃料極室、1 5 …空気極、1 6 …燃料極、
1 7 …入口部、1 8 …2 分割通路、2 1 …熱電対

またはサーミスタ、2 5 …電圧計、2 6 …補正部。

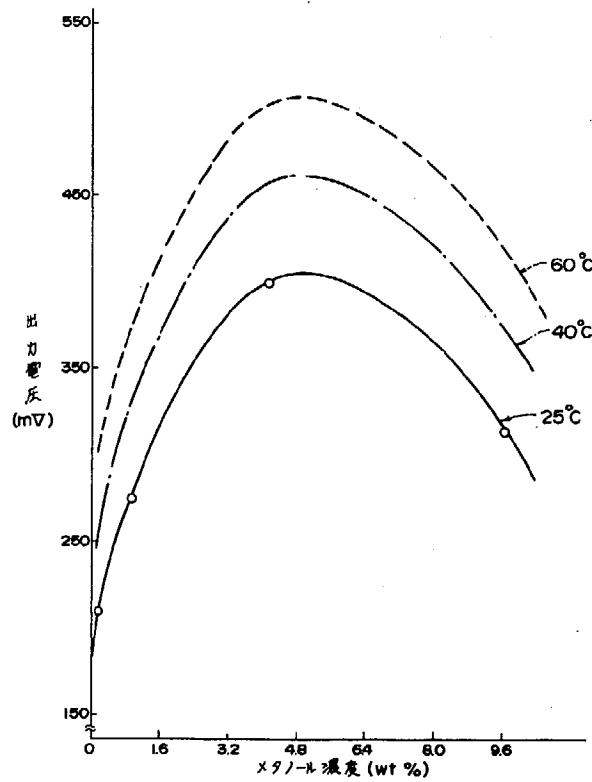
特許出願人 日産自動車株式会社

代理人 弁理士 後藤政喜

第 2 回



第 3 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-019973

(43)Date of publication of application : 02.02.1982

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
H01M 8/06

(21)Application number : 55-092734

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 09.07.1980

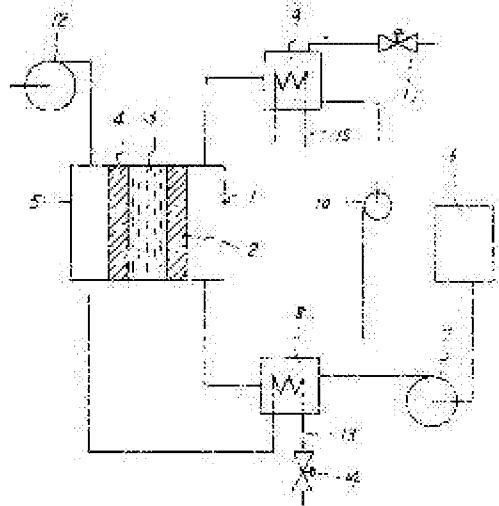
(72)Inventor : TSUTSUMI YASUYUKI
TSUKUI TSUTOMU
DOI RYOTA
SHIMIZU TOSHIO
TAMURA KOKI

(54) FUEL CELL SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the current density per unit area of an electrode, and facilitate the recovery of a fuel which has not undergone any reaction by setting the operational temperature of a fuel cell body at over the boiling point of a liquid fuel, and by maintaining the fuel contained in the cell body at a liquid state.

CONSTITUTION: A cell body consists of a fuel chamber 1, a fuel electrode 2, an electrolyte 3, an air electrode 4 and an air chamber 5. The temperature of the cell body, which can be maintained constant by adjusting the wind amount of a blower 12, rises according to the heat developed by exothermic reaction carried out in the cell body. The pressure within the fuel chamber 1 is restricted to a given value by controlling both the pressurization with a fuel pump 7 and the depressurization with an adjusting valve 11. The temperature within the fuel chamber 1 is maintained at over the boiling point (65°C) of methanol used as a liquid fuel. A mixture of methanol and sulfuric acid is maintained at a liquid state by applying increased pressure, and circulates through a heat exchanger 9, a fuel recovery pump 10 and a heat exchanger 8.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-19973

⑬ Int. Cl.³
H 01 M 8/04
8/06

識別記号

庁内整理番号
7268-5H
7268-5H⑭ 公開 昭和57年(1982)2月2日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 燃料電池システム

⑯ 特 願 昭55-92734
 ⑰ 出 願 昭55(1980)7月9日
 ⑱ 発明者 堤泰行
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発明者 津久井勤
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ⑳ 発明者 土井良太
 日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内
 ㉑ 発明者 清水利男
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ㉒ 発明者 田村弘毅
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ㉓ 出願人 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内1丁目5
 番1号
 ㉔ 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 燃料電池システム

特許請求の範囲

- 液体燃料を直接燃料として使用する燃料電池システムにおいて、燃料電池本体の動作温度が前記液体燃料の沸点以上であり、燃料電池本体内における燃料は液体状に維持されていることを特徴とする燃料電池システム。
- 前記燃料電池本体内は、加圧状態にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池システム。
- 前記燃料電池本体と連結され、この燃料電池本体から排出される未反応燃料と反応生成物とを分離する装置と分離回収した未反応燃料を前記燃料電池本体にリサイクルする回路とを備えたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池システム。
- 前記分離装置は、気液分離装置であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の燃料電池システム。

5. 前記燃料電池本体に導入される燃料は、燃料電池本体から排出される排出物との間で熱交換されるようになつていていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池システム。

6. 前記液体燃料がメタノールであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の燃料電池システム。

発明の詳細な説明

本発明は燃料電池システムに係り、特に液体燃料を直接燃料として使用する直接型燃料電池のシステムに関するものである。

従来、燃料電池には天然ガス等の燃料を改質して水素を作り、これを電極に供給する間接型燃料電池と、燃料をそのまま電極に供給する直接型燃料電池がある。間接型燃料電池として、燃料の沸点以上で運転する高温型燃料電池、例えば天然ガス改質燃料（主に水素）を用いた酸性質燃料電池は反応が速く電流密度が大きくとれるため、装置が小型になる利点があるが、燃料の改質プロセスでエネルギー損失が発生するとともに未反応の燃

料ガスを反応生成物と分離して回収することが困難なため、燃料の利用率が低い問題がある。

一方液体燃料直接型燃料電池は、液体燃料から炭酸ガス等のガス状反応物が気泡として容易に分離され、反応生成物のみを除きやすい利点がある。しかしこの電池は動作温度が低いため反応が遅く、単位電極面積当たりの電流密度が小さく規定の電流を得るために装置が大きくなる問題がある。液体燃料直接型燃料電池では動作温度が液体燃料の沸点近くになると、燃料のガス状物が生成し、却つて反応が阻害されるために電流密度が低くなり、また燃料の浪費量が著しく、その浪費量が50%程度に至ることもある。したがつて従来、液体燃料直接型燃料電池の動作温度は液体燃料の沸点よりも低い温度に抑えられている。

本発明の目的は、前記した従来技術の問題点を解消し、単位電極面積当たりの電流密度を大きくすることによつて装置の小型化を図り、また未反応の燃料を容易に回収することができる燃料電池システムを提供することにある。

部を電気エネルギーとして直接取り出される。

燃料循環系は、燃料タンク6から燃料電池本体に燃料を供給する燃料ポンプ7、メタノールと硫酸の混合物を加熱する熱交換器8、未反応メタノールと硫酸の混合物を冷却する熱交換器9、未反応メタノールと硫酸の混合物を燃料供給側へもどす燃料回収ポンプ10および調節弁11とから主として構成されている。

空気供給系は、送風機12、空気配管13および調節弁14からなつていて。

このようない燃料電池システムにおいて、燃料電池本体は自己の発熱によつて温度が上昇するが、送風機12の風量を調整することによつて、一定の温度に保たれる。また、燃料室1内の圧力は、燃料ポンプ7による加圧と調節弁11による放圧を調整することにより規定値に設定される。燃料室1内の温度は、メタノールの沸点(65°C)以上に保たれるが、圧力を上げることによつてメタノールと硫酸の混合物は、液状に保たれ、液状のまゝ熱交換器9、燃料回収ポンプ10、熱交換器

本発明は、燃料電池本体の動作温度を液体燃料の沸点以上とし、燃料電池本体内における燃料が液体状に維持されると、単位電極面積当たりの電流密度が著しく向上することを見い出した結果得られたものである。

以下、添付図面に基づいて本発明の実施例を説明する。

第1図は、メタノール燃料電池本体、燃料循環系および空気供給系の構成を模式的に示したものである。メタノール燃料電池本体は、燃料室1、燃料極2(負電極となる)、電解液3、空気極4(正電極となる)、及び空気室5を1単位として構成され、大出力を出す場合には、この単位セルが直列または並列に接続される。燃料室1には、メタノールと硫酸の混合液が充填されており、このメタノールは燃料極2に塗布されている白金等の触媒により活性化されH⁺が形成され、このH⁺が硫酸の電解液3を通り、空気極4に達し、空気室5の酸素と反応しH₂Oを形成する。この一連の電気化学的反応の際放出されるエネルギーの一

8の系路を循環する。熱交換器8において、燃料電池の排熱を利用してメタノールと硫酸の混合物が加熱される。熱交換器9において、冷却水配管15より冷却水が供給されて器内はメタノールの沸点以下に維持される。これによつて炭酸ガス等のガス状生成物とメタノールおよび硫酸の液状混合物とは気液分離され、分離されたガス状生成物は調節弁11を介して大気中に放出される。なお調節弁14は送風機12とともに空気室5内の圧力を調節して燃料室1内の圧力とほぼ等しくすることによつて、電極に加わる圧力を軽減させるようになつていて。

次に第1図に示す装置において、燃料電池本体の動作温度及び圧力を変えて発生するセル電圧及び電流を測定した実験結果を第2図に示す。この実験に用いた燃料極2及び空気極4は、タンタル製焼結板に白金黒、アセチレンブラック及びテフロン粘結体を混合塗布したものであり、10cm×10cmの広さを有する。電解液3は、フェノール布のスペーサにより1mmの厚さに保たれている。

空気室 5 には毎分 20 ℥ の空気を供給し、燃料室 1 にはメタノール 1 モルと硫酸 3 モルの比率の混合液を毎分 5 ℥ 供給した。さらに冷却水配管 1.5 内には水を導入し、熱交換器 9 内のメタノールと硫酸の混合液の温度を 50 ℃ まで冷却している。

このような実験の結果、第 2 図に示すように燃料電池本体内の圧力を 1 気圧に維持したまま動作温度を 20 ℃、50 ℃ の順に上げていくと、高いセル電圧が発生し電池性能が改善されるが、80 ℃ の動作温度ではセル電圧が急激に低下した。この現象は、燃料室 1 及び電解液 3 内にメタノールの蒸気がたまり、反応が阻害されるためと推測される。そこで燃料電池本体内の圧力を高め、メタノールを液状に維持しながら動作温度を上げたところ、70 ℃ (2 気圧)、100 ℃ (5 気圧) の条件下で高いセル電圧を示した。

またメタノールを燃料とする 5 セルの積層燃料電池において、1 ボルト (V) における発生電流を燃料電池の動作温度を変えながらメタノールを液状に維持した状態で測定した実験を行なつた。

4 気圧の燃料循環系に送り込まれる。液状メタノールは熱交換器 8 内で燃料系の排熱によつて加熱、気化され、110 ℃ まで昇温し、気体の状態で燃料室 1 に送り込まれる。燃料室 1 内において、メタノールは加圧状態のもとに液状となり、発電に寄与するとともに一部の気体状メタノールも反応し発電に寄与する。未反応メタノールと炭酸ガス等の反応生成物は、反応熱によつてさらに加熱され、190 ℃ まで昇温して燃料電池本体外に送り出される。このガスは熱交換器 8 を通して熱交換されて 120 ℃ まで冷却され、次いで熱交換器 9 においてメタノールの沸点以下に冷却され液化される。これによつて液化しない炭酸ガス等の反応生成物は調整弁 11 を経て系外に放出され、液化したメタノールはポンプ 10 を介して再び燃料電池本体に供給される。

本実施例において、電解液として濃縮リン酸を用いられている。濃縮リン酸は沸点が高く、高温まで液状を保つことができるためである。ただし 200 ℃ を超えると、リン酸の縮合が超るため、

この実験では、メタノールは電解室である硫酸と混合してあり、その濃度は 1 モルである。この実験結果を第 3 図に示す。第 3 図によれば、発生電流はメタノールの沸点 (64.1 ℃) 付近から高い温度になると大きくなることを示している。

以上のように第 1 図に示す装置において、燃料電池の動作温度をメタノールの沸点以上とし、燃料電池内におけるメタノールを液状に維持することによつて反応が速く単位電極面積当たりの電流密度を大きくすることができ、装置の小型化を図ることができ。また燃料電池内で発生するガス状反応物 (炭酸ガス) とメタノール及び硫酸の液状混合物とは熱交換器 9 において、気液分離操作により効率的に分離され、メタノールが回収される。

第 4 図は本発明の他の実施例を示すもので、第 1 図では空気系の排熱を利用して燃料の予熱を行つてゐるのに対し、本図は燃料系の排熱を利用して燃料の予熱を行つてゐる点が異なつてゐる。すなわち、燃料のメタノールは、常温、常圧のメタノールタンク 6 から燃料ポンプ 7 を介し運転圧力

燃料電池の動作温度は 190 ℃ とされている。

次に第 4 図に示す装置において、燃料電池の電極として、タンタル焼結板上に白金黒とアセチレンブラックとテフロン粘結剤との混合物を塗布した電極を用い、上述した条件中におけるリン酸電解液燃料電池の性能を調べ、その結果を第 5 図の A に示す。比較のため、燃料電池の動作温度 50 ℃、燃料電池本体内の圧力 1 気圧における硫酸電解液燃料電池の性能を第 5 図中に B として示す。第 5 図によれば、運転圧力 4 気圧の条件で高温度 (190 ℃) の燃料を液状に維持することができるため、高いセル電圧が発生していることを示している。

なお第 4 図の実施例では燃料室内に気化したメタノールを供給するシステムを記載したが、第 1 図の実施例同様メタノールと電解液の混合液を気化させることなく液状で供給し、かつ液状の混合液を燃料供給系に循環させるようにすることもできる。また第 1 図および第 4 図には図示されていないが、燃料電池の燃料室 1 または空気室 5 に隣

接して水などの冷媒を通す冷媒室を設け、この冷媒によつて燃料電池を冷却し所定の動作温度に保持するとともに冷媒の排熱を燃料の予熱に利用することもできる。

本発明において、液体燃料としてはメタノールの他にヒドラジン、エタノール、ガソリンなどの常温、常圧で液状の燃料すべてが含まれる。

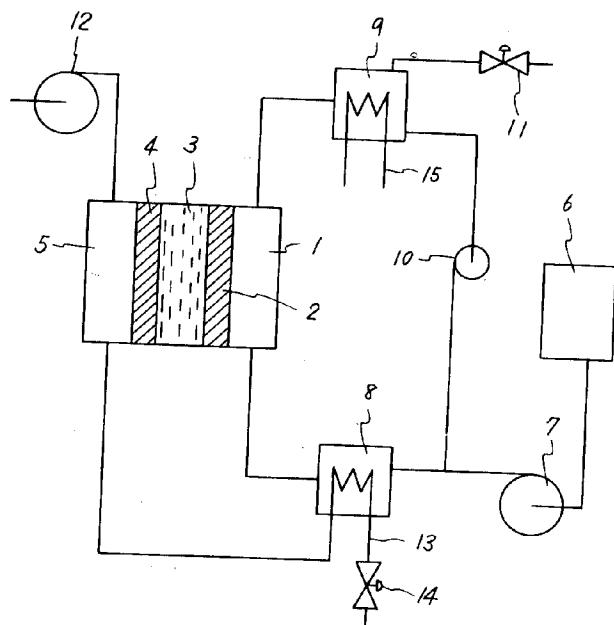
以上、本発明によれば燃料電池の動作温度を高めても液体燃料の発電に対する利用率が高く、未反応の燃料と反応生成物との分離が容易であるから、燃料電池に供給される燃料の濃度を高くして高出力の発電と燃料電池の小型化を図ることができる。

図面の簡単な説明

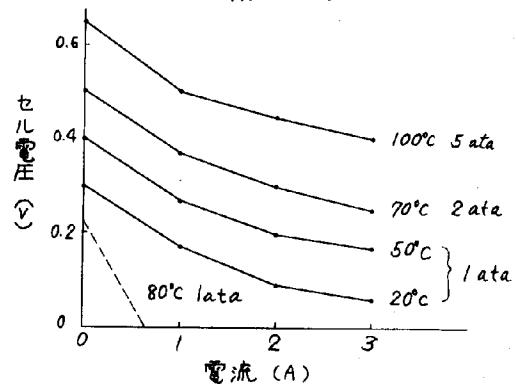
第1図は本発明の動作原理の一例を示す系統図、第2図は燃料電池の電圧-電流特性を示す図、第3図は燃料電池の動作温度と発生電流との関係を示す図、第4図は本発明の動作原理の他の例を示す系統図、第5図は燃料電池の電圧-電流特性を示す図である。

代理人 弁理士 高橋明夫

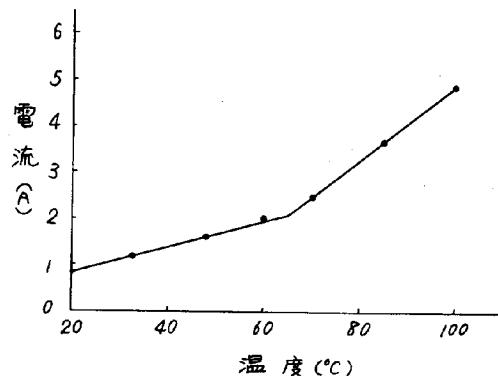
第1図



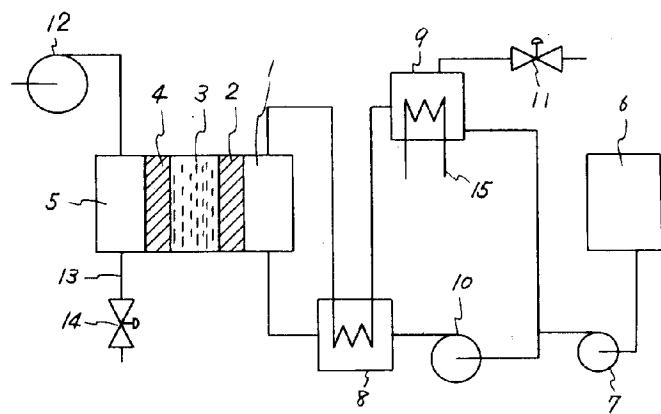
第2図



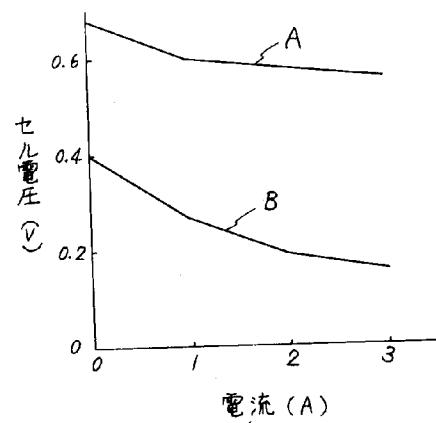
第3図



第4図



第5図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-196479

(43)Date of publication of application : 02.12.1982

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
H01M 8/02

(21)Application number : 56-080469

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1981

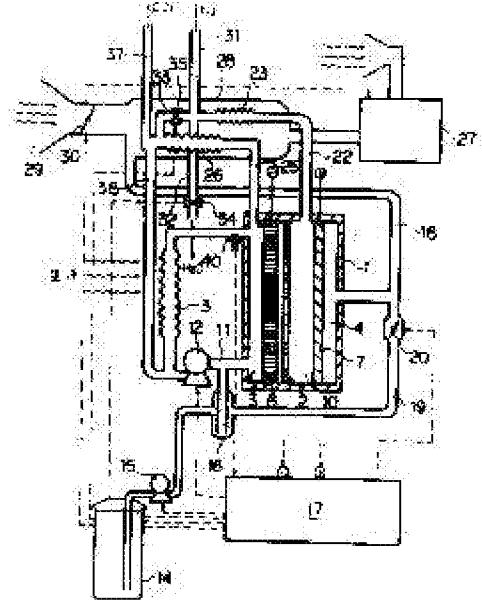
(72)Inventor : NAKAMURA MASASHI

(54) LIQUID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the decrease of the air electrode performance by previously separating an air electrode inside a fuel cell from an ionexchange membrane, and filling an electrolyte in between, and by exhausting water produced by reaction on a negative electrode side, and by removing this water from the cell by cooling to condense.

CONSTITUTION: The water produced in an air electrode 7 is easily dissolved into an electrolyte in an air electrode liquid compartment 10 since the wall on an air electrode air compartment 4 side is waterproofed. When a cell is in the rated operation at an electrolyte temperature of 50~60°C, unreacted nitrogen and water vapor reached a saturation point by this temperature are exhausted to cooling equipment 23 through an exhausting path 22, and cooled by air which flows in a cooling duct 28, and condensed water is separated from nitrogen. Nitrogen flows to a gas exhausting path 31 and condensed water flows to a liquid exhausting path 32. Thus, water generated by reaction is removed to the outside of the cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

[converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭57-196479

⑬ Int. Cl.³
H 01 M 8/04
8/02

識別記号 庁内整理番号
7268-5H
7268-5H

⑭ 公開 昭和57年(1982)12月2日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 液体燃料電池

⑯ 特 願 昭56-80469
⑰ 出 願 昭56(1981)5月27日
⑱ 発明者 中村正志

横須賀市夏島町1番地日産自動車株式会社追浜工場内
⑲ 出願人 日産自動車株式会社
横浜市神奈川区宝町2番地
⑳ 代理人 弁理士 後藤政喜

明細書

発明の名称

液体燃料電池

特許請求の範囲

1. 電解槽の内部をイオン交換膜を介して燃料極室と空気極液室とに分離し、燃料極室に燃料極を配設するとともに、空気極液室と空気極気体室とを分離するよう空気極を配設し、空気極液室の上部にガス排出通路を接続し、かつこの排出通路の途中に冷却器を設け、冷却器により気液分離した生成水の一部を燃料極室に戻す還流通路を形成したことを特徴とする液体燃料電池。

2. 空気極は、空気極気体室に面して防水用のテフロンフィルタがはりつけてあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明は液体燃料電池、とくに反応時に生じる生成水の除去に関する。

液体燃料(例えばヒドラジン、メタノール、や

類など)と空気を電解液中で電気化学反応させて電気エネルギーとして取り出す液体燃料電池は、取り扱いが容易でエネルギー効率も高いことから、電気自動車等の動力源として最近注目を集めている。

いま、特開昭54-154048号などで提案されている液体燃料電池を第1図によつて説明する。

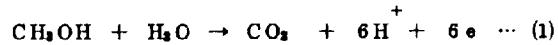
電解槽1の内部はイオン交換膜2によつて、燃料極室3と空気極気体室4とに分割される。

燃料極室3には硫酸などの酸性水溶液からなる電解液が満たされるとともに、通路5から燃料(メタノール)あるいは燃料と水との混合液が供給され、これを燃料極室3に配設した燃料極6により電気化学的に酸化する。

また、空気極気体室4にはイオン交換膜2と一緒に形成されたガス拡散型の空気極7が配設され、図示しないアロアを介して供給される空気中の酸素を電気化学的に還元するようになつている。

したがつて、この状態で燃料極6と空気極7とにリード線を介して負荷を接続すると、多孔質状燃料極6ではメタノールと電解液中の水とが次の

ように反応する。

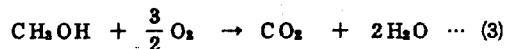


発生した水素イオン H^+ (ヒドロニウム) はイオン交換膜 2 を通過して移動し、空気極気体室 4 から空気極 7 に到達した空気中の酸素とともに次のように反応して水を生成する。



このとき、燃料極 6 から空気極 7 への電子の移動に伴い空気極 7 から負荷を経由して燃料極 6 へと電流が流れ、これが負荷を駆動する発電エネルギーとなるのである。

ところで、上記(1)、(2)式を総計してみると、



となり、結局電解槽内ではメタノールと酸素を消費して炭酸ガスと水を生成することになる。

したがつて電池システム全体としては生成水により電解液が希釈されてしまうので、生成水を除去する必要が生じる。

ところで、これを燃料極 6 と空気極 7 についてみると、燃料極 6 側では電極反応で水が消費さ

に生じる生成水をこの電解液側に排出し、かつ生成水は反応時のジュール熱により水蒸気として取り出し、これを冷却凝縮して電池本体から排除するようにして上記問題を解決することを目的とする。

以下、本発明の実施例を図面にもとづいて説明する。

第2図に示すように、電解槽 1 の内部は、燃料極 6 で発生した水素イオン H^+ のみを透過させるイオン交換膜 (例えばナフィオン等) 2 で分割され、空気極 7 を収めた側は、空気極液室 10 と空気極気体室 4 とに分離される。この場合、ガス拡散型の空気極 7 の気体室 4 に面した部分には、完全防水型のテフロンフィルタ (図示せず) をはりつけ、生成水の気体室 4 側への逆拡散を防止する。

そして、空気極液室 10 には約 1.0 wt% の硫酸水溶液を満たし、同じく燃料極室 3 にも同濃度の硫酸水溶液を満たすとともに、所定濃度 (約 2 ~ 1.0 wt%) のメタノールを供給する。

この電解液は燃料極室 3 の上下部に接続した閉

れるのでこれを補充しなければならず、空気極 7 では積極的に生成水を排除することが要求される。

従来は、消費分の水はメタノールとともに補給し、空気極 7 で生成した水は反応に供しなかつた空気中の酸素により空気極 7 を逆拡散させて空気極気体室 4 に排出していた。

しかしながら従来の空気極 7 はイオン交換膜 2 と一体的に形成されている関係上、イオン交換膜 2 と空気極 7 との間に生成する水の量と、酸素による排出水量とのバランスがくずれると生成水の圧力によりイオン交換膜 2 と空気極 7 とが分離することがあつた。

とくにこのような現象は、例えば電気自動車の電源として用いるときなど、負荷が急激に変動するときによく起るのであるが、このために空気極用電解液の機能をもつイオン交換膜 2 が、空気極 7 の反応に関与できなくなり、発電性能が著しく低下するという問題を生じた。

そこでこの発明は、予め空気極とイオン交換膜とを分離し、この間に電解液を充填して、反応時

回路型の循環通路 11 により、後述のコントローラ 17 を介して駆動される循環ポンプ 12 の作動にもとづいて循環し、通路 11 の途中に設けた空冷の冷却器 13 により、主として高負荷時のジュール熱を放熱して電池のオーバヒートを防ぐ。

また、メタノール燃料は、メタノールタンク 14 から供給ポンプ 15 の作動に伴い混合器 16 を介して上記通路 11 の途中に導入され、この導入量はコントローラ 17 により常に設定したメタノール濃度が得られるように、消費量に対応して供給ポンプ 15 を作動させることにより制御される。

なお、混合器 16 はメタノールを電解液に均質的に混合するものである。

また、混合器 16 には空気極気体室 4 に空気を供給する空気通路 18 からの分岐通路 19 も接続し、低温起動時に分岐通路 19 の開閉弁 20 をコントローラ 17 からの信号で開いて空気を送り込み、これをメタノール燃料とともに燃料極 6 で触媒燃焼させ、温度を高めて低温時の暖機促進 (ウ

オーミングアップ)をはかる。

次に、空気極液室10の上部には第1のガス排出通路22が接続し、このガス排出通路22は途中に冷却器(放熱フイン)23が取付けられ、空気極7で生成した水(ジュール熱により水蒸気となつてゐる)と余剰窒素との混合蒸気を冷却する。

また、燃料極室3の上部にも第2のガス排出通路25が接続し、このガス排出通路25の途中にも上記と同様の冷却器26が取付けられ、燃料極6で発生した炭酸ガスと、これとともに蒸発した水とメタノールとの混合蒸気を冷却する。

これら、両冷却器23と26とは、前記空気極気体室4に空気を供給する空気通路18に接続する空気プロア27の吐出側に接続した冷却ダクト28の内部に配置される。

冷却ダクト28には、車両の走行風を取り入れる空気取入口29も接続し、コントローラ17からの信号で車両の走行速度が所定値以下のときは空気プロア27を駆動して冷却するが、所定値以上のときはこの空気プロア27を止め空気弁30を

発電量を示す信号が入力されるとともに、エンジンの起動信号、負荷信号、車速信号など各種の運転条件を代表する信号が入力されるようになつていて、これにもとづいて演算処理を行い各ポンプ、弁類の制御指令信号を出力するのである。

次に作用について説明する。

燃料極6と空気極7とに負荷を接続し、空気極気体室4へ空気プロア27からの空気を供給するとともに、燃料極室3にメタノール燃料を供給する。

これにより第1図と同様の電極反応が進行し、電池が発電作動を開始する。

この場合、空気極7で生成した水は、空気極気体室4側の面が完全防水されているため、空気極液室10の電解液中に容易に溶解する。

電解液の温度が50～60℃程度の定格運転状態になつてゐるときは、この温度により飽和点に達した水蒸気とともに未反応窒素が、排出通路22から冷却器23へと排出され、ここで冷却ダクト28を流れる空気により冷され、凝縮水と窒

素と分離する。

そして、第1の冷却器23で冷却分離した水と窒素を排出するために、排気通路31と排液通路32とが上下に分岐し、また必要に応じてこの凝縮水を燃料極6側での消費水の補充用として、第2の冷却器26の下流に導入する補給通路33が設けられる。

なお、排液通路32と補給通路33には、それぞれ排液弁と補充弁34と35が設けられ、補給通路33を開いたときには排液通路32が閉じるというように互に背反的にコントローラ17からの信号で両弁34と35が作動する。

第2の冷却器26の下流では、冷却分離した炭酸ガスを排出する排気通路37と、凝縮水、メタノールを燃料極室3に戻すように上記循環通路11に接続した還流通路38が分岐する。

次に、コントローラ17には上記各ポンプ、弁類を制御するために、温度センサ40からの電解液温度信号や、燃料極6と空気極7からの実際の

窒素と分離する。

窒素は排気通路31に流出し、凝縮水は排液通路32へと流れる。

このようにして反応時の生成水を外部へ取り出すことができる。

一方、燃料極6側では、反応の進行に伴い上記とは逆に水を消費しつつ炭酸ガスを発生するが、この炭酸ガスと飽和水蒸気とは排出通路25を経て冷却器26で冷やされ、ガス中から水が分離される。そして、この凝縮水は還流通路38から循環通路11を経由して燃料極室3へと戻される。

そして反応に伴つて消費された水量を補うために、前記第1の冷却器23で分離した水を、必要に応じて補給通路33から第2の冷却器26の下流、つまり還流通路38へと、排液弁34を閉じるとともに補充弁35を開くことにより導入する。

このようにして水が不足する燃料極6には、空気極7側からの水を補充して電解液濃度を常に一定に保つのである。

なお、電解液の温度が所定値以上になると、循

環ポンプ 12 を作動して循環通路 11 に電解液を
流通させて冷却器 13 で放熱させ、オーバヒート
を未然に防止する。

ところで本発明において、電池はスタート時に空気プロア 27 からの供給空気によつて駆動するが、車両の速度が一定速以上になつたときは、空気プロア 27 を止め、空気弁 30 を開いて走行風を取入れるので、空気プロア 27 を駆動することによる電池の出力消費を低減できる。

また、低温スタート時など電極反応の促進をはかるために、燃料槽 6 側へ開閉弁 20 を開いて分岐通路 19 からの空気を送り込み、燃料槽 6 でメタノールと酸素を触媒燃焼させ、その発熱によりウォーミングアップを行う。そして温度センサ 40 で検出される電解液温度が所定値に達したら、開閉弁 20 を閉じ、空気極気体室 4 へ空気を送り込んで電池を稼動させるのである。

以上説明したように本発明は、空気極とイオン交換膜（カチオン交換膜）とを分離し、その間に電解液を満たすとともに、上部から電池稼動に伴

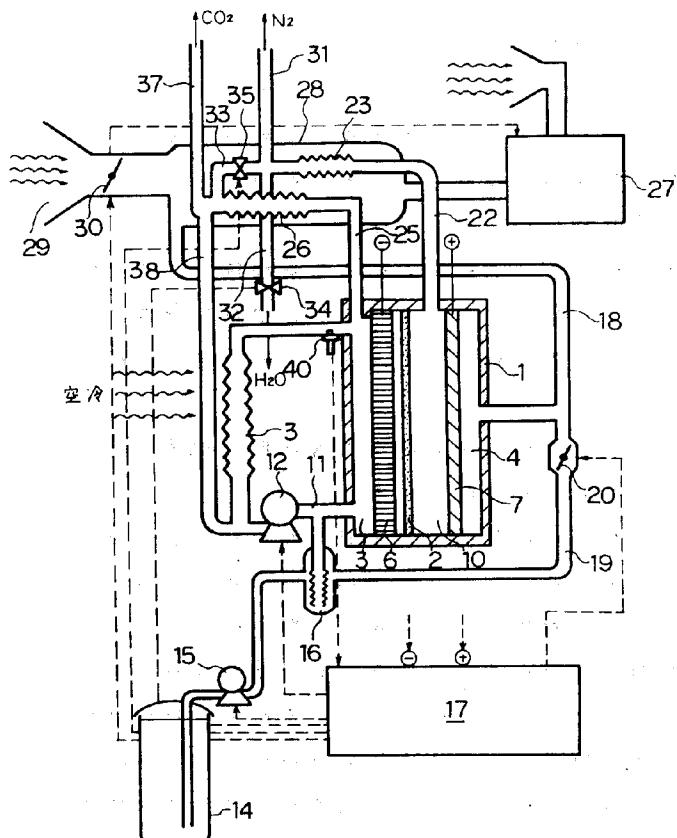
い発生するジュール熱で蒸発した生成水を取り出し、これを冷却器で冷却して気液分離し、必要に応じて凝縮水を燃料極側へと還流するようにしたので、電解液中から余剰水を確実に外部へ排出でき、とくに従来問題となつていた過渡負荷時に発生する生成水量と電解液との排出アンバランスからくる空気極性能の低下を防止し、かつ電池寿命も向上させられるという効果がある。

図面の簡単な説明

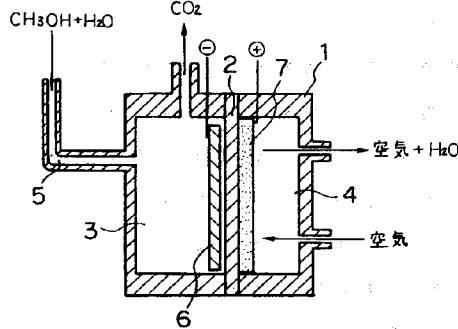
第1図は従来装置の概略断面図、第2図は本発明の断面図である。

- 1 … 電解槽、 2 … イオン交換膜、 3 … 燃料極室、
- 4 … 空気極氣体室、 6 … 燃料極、 7 … 空気極、 10
- … 空気極液室、 11 … 循環通路、 13 … 冷却器、
- 15 … 燃料供給ポンプ、 17 … コントローラ、
- 18 … 空気通路、 22 … 第1のガス排出通路、
- 23 … 冷却器、 25 … 第2のガス排出通路、 26
- … 冷却器、 27 … 空気プロア、 28 … 冷却ダクト、
- 30 … 空気弁、 33 … 補給通路、 35 … 補充弁、
- 38 … 遊流通路、 40 … 温度センサ。

第 2 圖



第 1 圖



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-004274

(43)Date of publication of application : 11.01.1983

(51)Int.CI.

H01M 8/22

(21)Application number : 56-102596

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.06.1981

(72)Inventor : KAWANA HIDEJIRO
HORIBA TATSUO
IWAMOTO KAZUO
FUJITA KAZUNORI
TAMURA KOKI

(54) METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the cell voltage and greatly enhance the methanol utilization efficiency of the captioned cell.

CONSTITUTION: In a methanol fuel cell which includes a methanol electrode, an oxidizing electrode and a cation exchange resin film containing the electrolyte that is present among the both electrodes, the above-mentioned cation exchange resin film is made to have the methanol transmission factor less than 1×10^{-6} mol/(mol/l).mm.cm². When the methanol transmission factor goes down under the border-line of about 1×10^{-6} mol/(mol/l).mm.cm², the cell voltage suddenly rises and the excellent discharge characteristic can be obtained. Also, using the cation exchange resin film whose methanol transmission factor is 1×10^{-6} mol/(mol/l).mm.cm², and when said cell is discharged in current density 60mA/cm², at temperature 60°C, the methanol utilization ratio is 83%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭58—4274

⑯ Int. Cl.³
H 01 M 8/22

識別記号 廷内整理番号
7268-5H

⑯ 公開 昭和58年(1983)1月11日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ メタノール燃料電池

⑯ 特 願 昭56—102596

⑯ 出 願 昭56(1981)6月30日

⑯ 発明者 川名秀治郎
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑯ 発明者 堀場達雄
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑯ 発明者 岩本一男
日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 藤田一紀
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑯ 発明者 田村弘毅
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑯ 出願人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号
⑯ 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 メタノール燃料電池

特許請求の範囲

1. 燃料極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質を含有する陽イオン交換樹脂膜を含むメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換樹脂膜が $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数を有するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

2. 燃料極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質を含有する陽イオン交換樹脂膜を含むメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換樹脂膜が $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数および $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ 以下の電気抵抗を有するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明はメタノールを燃料とする燃料電池に関するものである。

メタノール燃料電池は基本的な構成要素はメタ

ノール極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質からなっている。そして、一般的にはメタノールの利用効率や放電特性を向上させるために、上記両電極間に陽イオン交換樹脂膜を設けている場合が多い。即ち、この陽イオン交換樹脂膜は燃料であるメタノールが酸化極の方に移行するのを抑えることにより該メタノールが酸素と直接反応(燃焼反応)するのを防止することにより、電気エネルギーとして有効に利用できるようになるとともに、水素イオンに対しては良好な選択透過性を示すことにより優れた放電特性を与えるのに寄与するものである。しかしながら、この種のメタノール燃料電池にあつても十分な電池性能とメタノールの利用効率を有するまでには至っていない。

本発明の目的は電池性能、特に電池電圧が高く、かつメタノールの利用効率の高いメタノール燃料電池を提供することにある。

本発明者らは陽イオン交換樹脂膜について種々検討した。特にそのメタノール透過係数に着目し検討した結果、この透過係数が電池電圧とメタノ

ールの利用効率に密接な関係を有し、しかも、その関係に特異な挙動を有することを発見した。これにより本発明が見出されたものである。

本発明は、メタノール極、酸化極および上記両電極間に介在する電解質を含有する陽イオン交換樹脂膜を含むメタノール燃料電池において、前記陽イオン交換樹脂膜が $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメタノール透過係数を有するものであることを特徴とする。

本発明を第1図により説明する。第1図は単位セル1個からなるメタノール燃料電池の概略断面図で、1はメタノール極、2は酸化極、3は電解質を含む陽イオン交換樹脂膜、4はメタノールまたはH₂SO₄などの電解質を含むメタノール(アノライト)、5は電池ケース、6はメタノールまたはアノライト供給口、7は炭酸ガス排出口、8は空気もしくは酸素などの酸化剤室、9はその供給口、10は酸化剤あるいは酸化剤と水蒸気の排出口である。本発明によれば陽イオン交換樹脂膜3を $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下のメ

タノール透過係数を有するものとしたことにより以下に詳述するように、電池電圧が高く、かつメタノールの利用効率を大幅に向上させることができる。この効果は単位セルを幾つか組合せた所謂積層構造にした電池においても同様にもたらされるものである。

本発明における以下の実施例に基づき陽イオン交換樹脂膜のメタノール透過係数と電池電圧との関係を説明する。ここで、陽イオン交換樹脂膜を透過するメタノールの量(Q: mol)は下式により求められる。

$$Q = P \cdot S \cdot C \cdot T$$

P: 透過係数 ($\text{mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$)

S: 膜面積 (cm^2)

C: 膜両側のメタノール溶液相互の濃度差 (mol/L)

T: 経過時間 (min)

実施例1

種々のメタノール透過係数を有するスルホン酸型陽イオン交換樹脂膜(電気透析用として知られ

ているステレンとジビニルベンゼンを主成分とする共重合樹脂、電気抵抗約 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)を用い、第1図に示す構成の電池を組立てた。各電極としては、大きさ $9.5 \text{ mm} \times 14.0 \text{ mm}$ のタンタル金網にポリテトラフルオロエチレンを接着剤として凝集した白金黒を 1 cm^2 当り 2.0 mg 塗布して空気極(正極)及びメタノール極(負極)とした。各電極の厚さは 1 mm である。アノライトは硫酸濃度3M、メタノール濃度1Mのものを用いた。上記の正極及び負極の間に厚さ0.1から0.2mmの隔膜(イオン交換膜をはさみ、互いに密着させたものを1単位セルとする。アノライト中のメタノールは負極1上で分解し水素イオンを発生する。水素イオンは隔膜(イオン交換膜)を通つて正極2で空気中の酸素と反応して水となる。この水は排出口10から排出される。メタノールが分解した時に電子を放出し、電子は外部回路を通つて正極に達し電気エネルギーとなる。

上記電池につき、以下の条件により放電実験を行なつた。

電流密度: $4.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$

温度: 60°C

実験結果を第2図に示す。

第2図から明らかのように、電池電圧はメタノール透過係数約 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ を境にそれ以下になると急激に上昇しており、良好な放電特性を示している。これは全く意外な結果である。

また、上記実施例の電池において、メタノール透過係数 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol}/\text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ の陽イオン交換樹脂膜を用い、電流密度 $6.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、温度 60°C で放電させた場合のメタノール利用効率は83%である。

本発明者らは陽イオン交換樹脂膜の電気抵抗についても検討した結果、 $0.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下のものを用いた場合には該イオン交換樹脂膜の変形、変質を防止できることを見出した。即ち、膜の電気抵抗が高いと熱発生のためにその温度上昇により変形あるいは変質する。膜抵抗が $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ のものを用いた場合、 1 cm^2 当り、1分間の発熱量は

0.052 cal/minで、膜厚 0.1 mm、膜面積 1 cm^2 、膜の比熱 0.01 cal とすると、1分間当たりの温度上昇は 5 °C になる。陽イオン交換樹脂膜の殆どのものが 90 °C 程度で変形、変質するため、温度上昇は 80 °C 以下に抑えることが望ましい。そして、本発明者らによれば、熱放散の故に、90 °C に上昇するには 10 分以上要することを実験的に確認した。そして、膜抵抗が $0.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下の場合、1分間当たり温度上昇は 3.5 °C となるが、熱放散により 80 °C 以上には温度上昇しないことを実験的に明らかにした。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるメタノール燃料電池の構造を示す概略断面図、第2図は陽イオン交換樹脂膜のメタノール透過係数と電池電圧との関係を示すグラフ、第3図は陽イオン交換樹脂膜の電気抵抗と電池電圧との関係を示すグラフである。

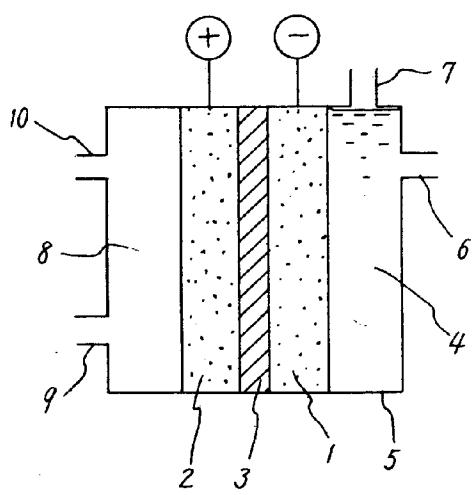
1…メタノール槽、2…酸化極、3…電解質を含む陽イオン交換樹脂膜、4…メタノールまたは電

解質を含むメタノール、5…電池ケース、6…メタノールまたは電解質とメタノールの供給口、7…炭酸ガス排出口、8…酸化剤室、9…酸化剤供給口、10…酸化剤もしくは酸化剤と水蒸気の排出口。

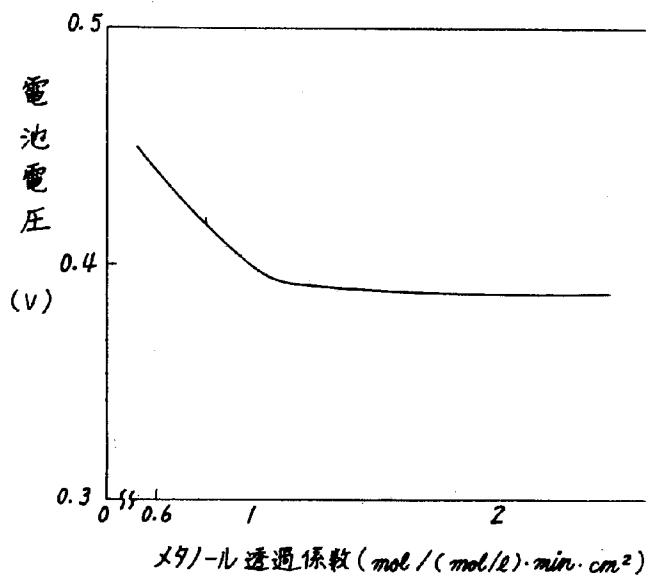
代理人弁理士 高橋明夫

高橋明夫
印

第1図



第2図



提出

手 続 捕 正 書 (方式)

昭和 56年 12月 23

特許庁 長官 島田 春樹 殿

事 件 の 表 示

昭和 56年 特許願 第 102596 号

發 明 の 名 称 メタノール燃料電池

補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

名 称 (510) 株式会社 日立製作所

代表者 三田 勝 茂

以 上

1. 委任状を別紙の通り補正する。
 2. 明細書第7頁第12行～第18行目の図面の簡単な説明を次の通り補正する。

「図面の簡単な説明」

第1図は本発明の一実施例になるメタノール燃料電池の構造を示す概略断面図および第2図は陽イオン交換樹脂膜のメタノール透過係数と電池電圧との関係を示すグラフである。」

代 理 人

居 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 電話 東京435-4221 (大代表)

氏 名 (6189) 井 理 士 高 橋 明 夫

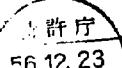


補正命令の日付 昭和 56年 11月 24 日

補 正 の 対 象 願書の「委任状」の欄および明細書の「図面の簡単な説明」の欄

補 正 の 内 容

別紙の通り。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 58-016471

(43) Date of publication of application : 31.01.1983

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 56-113384

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22) Date of filing : 20.07.1981

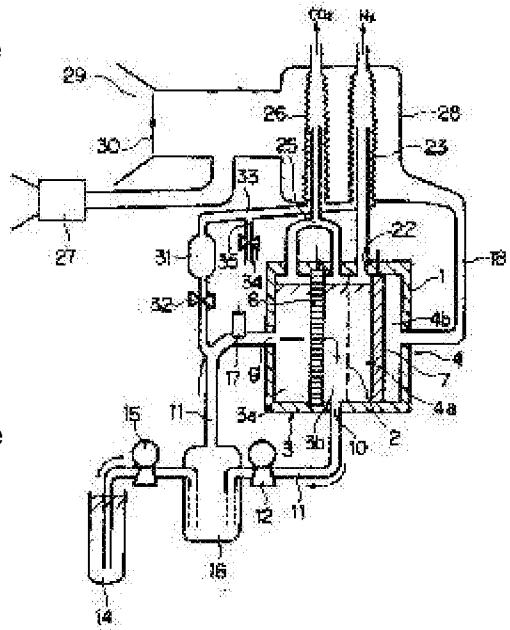
(72)Inventor : NAKAMURA MASASHI

(54) LIQUID FUEL CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration of the cell performance of a liquid fuel cell, by separating the fuel pole chamber through a porous fuel pole into an inlet chamber section where the fuel inlet will open and an exit chamber where the fuel return port will open.

CONSTITUTION: The loads are connected to the fuel pole 6 and the air pole 7 then the air is fed from an air blower 27 into the air pole gas chamber 4b while the fuel is fed into the fuel pole chamber 3 then the electrode reaction will promote and the cell will start the power generation. Here the fuel (The mixture of the methanol and the sulfric acid water solution) adjusted to the predetermined concentration is circulation fed through a controller and pumps 12, 15 into the chamber 3. The CO₂ gas produced in the fuel pole 6 is carried by said fuel flow to the exit chamber section 3b, thereby the fuel is dispersed reliably into the fuel pole 6 thus to react efficiently and to stabilize the electromotive force of the cell. While the produced CO₂ gas and the vapor of methanol and the water is led through a path 25 to the cooler 26.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

[converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑯ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭58-16471

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 8/04

識別記号
7268-5H

④ 公開 昭和58年(1983)1月31日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 液体燃料電池

② 特 願 昭56-113384
② 出 願 昭56(1981)7月20日
② 発明者 中村正志

横須賀市夏島町1番地日産自動車株式会社追浜工場内
⑦ 出願人 日産自動車株式会社
横浜市神奈川区宝町2番地
⑦ 代理人 弁理士 後藤政喜

明細書

発明の名称

液体燃料電池

特許請求の範囲

電解液を満たした電解槽の内部を、燃料極を配置した燃料極室と空気極を配置した空気極室とにイオン交換膜を介して分離し、燃料極室には液体燃料を循環供給するとともに空気極室には空気極を経て空気を供給して両極間に起電力を生じるようとした液体燃料電池において、前記燃料極室を燃料導入口が開口した入口室部と燃料戻し口が開口した出口室部とに多孔質状の燃料極を介して隔成したことを特徴とする液体燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明は、液体燃料電池の改良に関する。液体燃料(例えばヒドラジン、メタノール、ヤシ油など)と空気を電解液中で電気化学反応させて電気エネルギーとして取り出す液体燃料電池は、取り扱いが容易でエネルギー効率も高いことから、電気自動車等の動力源として最近注目を集めている。

いま、特開昭54-154048号などで提案されている液体燃料電池を第1図によつて説明する。

電解槽1の内部はイオン交換膜2によつて、燃料極室3と空気極室4とに分割される。

燃料極室3には硫酸などの酸性水溶液からなる電解液が満たされるとともに、通路5から燃料(メタノール)あるいは燃料と水との混合液が供給され、これを燃料極室3に配設した燃料極6により電気化学的に酸化する。

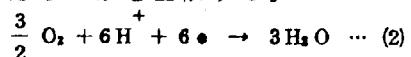
また、空気極室4にはイオン交換膜2と一体的に形成されたガス拡散型の空気極7が配設され、図示しないプロアを介して供給される空気中の酸素を電気化学的に還元するようになつてゐる。

したがつて、この状態で燃料極6と空気極7とにリード線を介して負荷を接続すると、多孔質状燃料極6ではメタノールと電解液中の水とが次のように反応する。



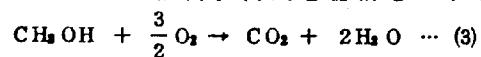
発生した水素イオン H^+ (ヒドロニウム)はイオン交換膜2を通過して移動し、空気極室4から空

気極 7 に到達した空気中の酸素とともに次のように反応して水を生成する。



このとき、燃料極 6 から空気極 7 への電子の移動に伴い空気極 7 から負荷を経由して燃料極 6 へと電流が流れ、これが負荷を駆動する発電エネルギーとなるのである。

ところで、上記(1)、(2)式を総合してみると、



となり、結局電解槽内ではメタノールと酸素を消費して炭酸ガスと水を生成することになる。

しかしながら、このような従来の燃料電池によると、前掲(1)式の反応で生成された炭酸ガスが燃料極 6 の細孔内に蓄積する傾向があり、このため燃料極 6 でのメタノールの拡散速度が低下して反応が停滞し、性能の低下を来たしやすいという問題点があつた。

そこで本発明は、燃料極室に開口した燃料導入口と同じく燃料戻し口との間に多孔質状の燃料極を介装して燃料極室を分割し、燃料極を通過する

循環燃料の流れで炭酸ガスの蓄積を阻止することにより上記従来の問題点を解消することを目的とする。

以下、第2図に示した実施例に基づいて本発明を説明する。

図において、アクリルなどの耐酸性材料で形成された電解槽 1 は、イオン交換膜(カチオン交換膜) 2 を介して燃料極室 3 と空気極室 4 とに分割される。燃料極室 3 は燃料導入口 9 が開口した燃料入口室部 3a と燃料戻し口 10 が開口した出口室部 3b とに燃料極 6 を介して隔成され、他方空気極室 4 は電解液で満たされる液室部 4a と空気が供給される気体室部 4b とにガス拡散型の空気極 7 を介して隔成される。なお、燃料極 6 は電解液及び燃料が通過できるように、例えばカーボン織維または 200~330 メッシュ程度のチタン粉末を真空焼結して形成した担体に白金及び錫を被覆したもので、気孔率としては 40~80% 程度である。

空気極液室部 4a には約 10 wt% の硫酸水溶

液を満たし、同じく燃料極室 3 にも同濃度の硫酸水溶液を満たすとともに、2~10 wt% 程度のメタノールを供給するのであるが、この電解液は、燃料極室 3 の入口室部 3a に開口した燃料導入口 9 と同じく出口室部 3b に開口した燃料戻し口 10 とに接続した閉回路型の循環通路 11 により、図示しないコントローラを介して制御される循環ポンプ 12 の作動に基づいて循環供給される。また、メタノール燃料は、メタノルタンク 14 から供給ポンプ 15 の作動に伴い混合器 16 を介して上記通路 11 の途中に導入される。このメタノールの導入量は通路 11 に設けられた濃度センサ 17 などからの信号に基づいて、常に適正なメタノール濃度となるように、コントローラが供給ポンプ 15 を制御することにより決められる。

次に、空気極液室部 4a の上部には空気排出通路 22 が開口し、この空気排出通路 22 は途中に冷却器 23 が取り付けられ、空気極 7 で生成された水(ジユール熱により蒸気となつてゐる)と余剰酸素との混合蒸気を冷却する。また、燃料極室

3(この場合、入口室部 3a と出口室部 3b の双方)の上部にはガス排出通路 25 が開口し、このガス排出通路 25 の途中にも上記と同様の冷却器 26 が取り付けられ、燃料極 6 で生成された炭酸ガスと、これとともに蒸発した水及びメタノールの混合蒸気を冷却する。両冷却器 23, 26 は、前記空気極気体室部 4b に空気を供給する空気通路 18 に接続した冷却ダクト 28 の内部に配置される。

冷却ダクト 28 には、空気プロワ 27 の吐出側が接続するとともに車両の走行風を取り入れる空気取入口 29 が開口し、コントローラからの信号で車両の走行速度が所定値以下のときは空気プロワ 27 を駆動して冷却するが、所定値以上のときはこの空気プロワ 27 を止め、空気弁 30 を開いて走行風を取り入れて冷却し、かつこの空気を空気極気体室部 4b へと供給する。

冷却器 23, 26 の下部は、途中に貯蔵タンク 31 と補充弁 32 とを介装した補給通路 33 を介して循環通路 11 と接続し、冷却器 23, 26 で

冷却収集した水及びアルコール分を貯蔵タンク31に貯めておいて、燃料極6側での燃料及び水の消費に対して補充弁32を開くことにより、この消費分を補う。なお、補給通路33は、貯蔵タンク31の上流側で、途中に排液弁34を介装した排液通路35に分岐しており、燃料極室3に対する液補給の必要がない場合は排液弁35を開いて余剰の液を排出するようになっている。

このような構成において、燃料極6と空気極7とに負荷を接続し、空気極気体室部4bへ空気プロワ27からの空気を供給するとともに燃料極室3に燃料を供給すると、第1図と同様の電極反応が進行し、電池が発電作動を開始する。

このとき、燃料極室3には、コントローラ及びポンプ12、15を介して所定濃度に調整された燃料(メタノールと硫酸水溶液との混合液)が循環供給されるため、この電池の起電力は常に安定して得られる。即ち、燃料の循環経路としては、混合器16-燃料導入口9-燃料入口室部3a-燃料出口室部3b-燃料戻し口10-混合器16

であるが、本発明では燃料極室3の燃料導入口9と同戻し口10との間に多孔質状の燃料極6を介装して入口室部3aと出口室部3bとに隔成したことから、入口室部3aに侵入した燃料は燃料極6の細孔内を通過して出口室部3bへと入るのであり、この燃料流により燃料極6の内部で発生した炭酸ガスが出口室部3bへと持ち去られる結果、燃料は確実に燃料極6内に拡散して効率良く反応を起こすのである。

なお、この反応で発生した炭酸ガス及びメタノールと水の蒸気がガス排出通路25を介して冷却器26へと導入されることは既述したとおりである。

以上のように本発明によれば燃料極での炭酸ガスの滞留を回避して燃料極に確実に燃料が浸透するようにしたので、燃料電池の性能が安定するという効果を生じる。

図面の簡単な説明

第1図は従来例の概略断面図、第2図は本発明の一実施例の概略断面図である。

1…電解槽、2…イオン交換膜、3…燃料極室、

3a…燃料入口室部、3b…燃料出口室部、4…空気極室、6…燃料極、7…空気極、9…燃料導入口、10…燃料戻し口、11…燃料の循環通路、14…メタノールタンク、16…混合器、18…空気通路、25…ガス排出通路。

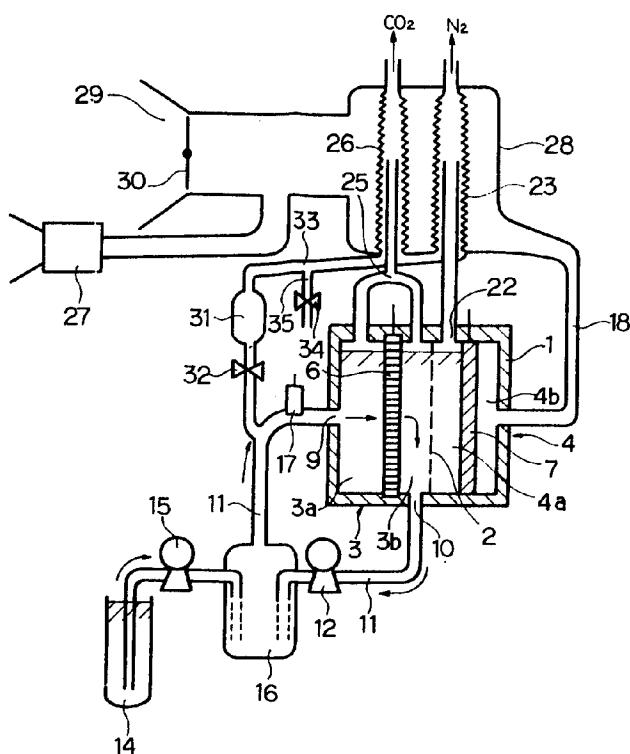
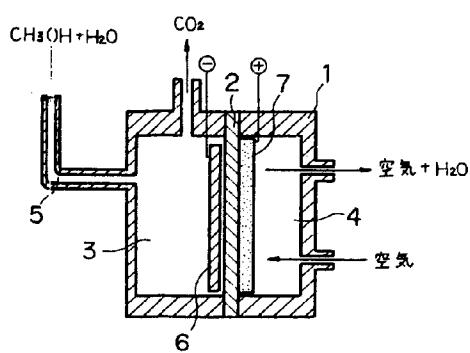
特許出願人 日産自動車株式会社

代理人 井理士 後藤政喜



第2図

第 1 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-034573

(43)Date of publication of application : 01.03.1983

(51)Int.CI.

H01M 8/02

(21)Application number : 56-130292

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 21.08.1981

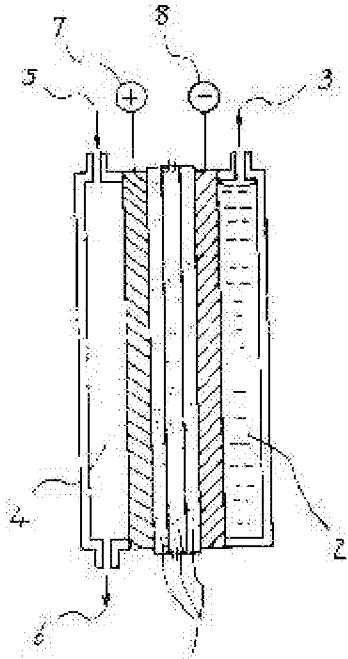
(72)Inventor : KAWANA HIDEJIRO
IWAMOTO KAZUO
HORIBA TATSUO
FUJITA KAZUNORI
TAMURA KOKI

(54) LIQUID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the voltage of a liquid fuel cell, and enhance the fuel utilizing efficiency of the battery by interposing between the anode and the cathode, either a layer prepared by stacking a plural number of ion exchange membranes, or a layer prepared by stacking an ion exchange membrane and a fuel-permeation preventing membrane.

CONSTITUTION: A multi-layered film 1 prepared by stacking a plural number of ion exchange membranes prevents any direct contact between a cathode 7 and an anode 8. It also prevents any fuel contained in an anolyte chamber 2 from reaching to the cathode 7 through the anode 8. Air entering from an air inlet 5 is exhausted from an air outlet 6. Oxygen gas contained in an air chamber 4 reacts with hydrogen ions in the cathode 7 to produce water. Fuel undergoes reaction in the anode 8 to produce gas, which is exhausted from an exhaust hole 3. Hydrogen ions produced in the anode 8 reach to the cathode 7 through the ion exchange membranes. At this point, the chemical energy of the fuel is converted into electric energy. By stacking a plural pieces of ion exchange membranes as mentioned above, the fuel preventing effect and the fuel utilizing efficiency can be enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58-34573

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 8/02

識別記号

府内整理番号
7268-5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 液体燃料電池

② 特 願 昭56-130292

② 出 願 昭56(1981)8月21日

⑦ 発明者 川名秀治郎
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発明者 岩本一男
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発明者 堀場達雄
日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発明者 藤田一紀
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発明者 田村弘毅
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 出願人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑦ 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 液体燃料電池

特許請求の範囲

1. 液体燃料と電解液との混合物に接して配置された燃料極と、その反対側に配置されたイオン交換膜と電解液、及びその電解液と接して配置された酸化剤極とを有するものにおいて、該イオン交換膜は密着積層した複数枚のイオン交換膜又はイオン交換膜と燃料透過阻止性の膜とからなることを特徴とする液体燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明は液体燃料電池に関する。

従来のメタノール、ヒドラジン、アルデヒドなどの液体を燃料とする燃料電池においては、カソードとアノードの分離及び燃料が直接カソードに達するのを防止することを目的としてアノードとカソードの間に1枚のイオン交換膜を用いる構造のものがある。しかも、この場合、イオン交換膜の燃料阻止効果は小さく、液体燃料はイオン交換膜を透過して、空気極で空気中の酸素と反応する

ため、燃料の利用効率が低下し、又、空気極電位の低下すなわち電池電圧が低下するという欠点がある。

本発明は、イオン交換膜を重ねていくに従い、電気抵抗は重ね枚数に比例して増加するが、燃料阻止効果は膜の重ね枚数の2乗に逆比例、すなわち重ねるに従い、燃料阻止効果は急激に増加することを利用したもので、その目的は燃料が空気極上で酸素と直接反応することによる電池電圧の低下及び燃料の浪費を防止することにある。

電池の電圧は、カソードの電位と、アノードの電位の差である(第5図)。すなわち電池電圧を高めるにはカソード電位を上げるかアノード電位を下げる必要があるが、第4図に示したごとく、燃料がカソードに接触すると、カソード電位が低下する。すなわち電池電圧が低下する。そこで電池電圧の低下防止には燃料がカソードに接触しないように隔膜で仕切ることが必要となるが、隔膜は電気抵抗があるので、抵抗による電圧低下が存在する。

本発明は、膜を重ね合わせることによる電気抵抗の増加に起因する電池電圧の低下値よりも、重ね合わせによる燃料透過阻止に起因する電池電圧の上昇値が優ることを実験により確認し、複数枚重ね合わせたイオン交換膜層又はイオン交換膜と燃料透過阻止性の膜との積層を燃料電池のアノードとカソードの間に介在せしめることで、電池電圧の上昇をはかり、さらに燃料利用効率を高めたものである。

以下本発明の実施例を説明する。イオン交換膜を複数枚重ね合わせた複層膜1はカソード7とアノード8が直接接触するのを防止すると共に、アノライト室2中の燃料がアノードを通してカソード7に達するのを防止している。空気入口から入った空気は出口6から排出される。空気室4中の酸素ガスはカソードで水素イオンと反応して水を生ずる。燃料はアノードで反応してガスを発生し排出口3から排出される。アノードで生成した水素イオンはイオン交換膜を通りカソードに達する。この時、燃料の化学エネルギーが電気エネルギー

るため、空気極電位が低下するが電池電圧低下へのメタノールの寄与を第3図Aに示す。膜の枚数を増やすにしたがい電池電圧の低下は減少しているが、これは第2図に示したごとくイオン交換膜はメタノールがカソードに達するのを防止しているためである。電池電圧低下の原因としては他に、イオン交換膜抵抗によるものが考えられる。膜抵抗による電池電圧の降下は第3図Bに示すごとく、重ね枚数に比例して増大する。電池電圧の低下の主な原因は上に述べた2つが考えられるが、この両者による電池電圧の低下値は第3図Cであらわされる。Nafion425を用いた場合はイオン交換膜を2枚重ねて使用した場合、電池電圧の低下がもつとも小さいことを実験的に確認した。もちろん、他のイオン交換膜を用いた場合の最適イオン交換膜使用枚数はNafion425の場合と異なることがありうる。

本発明に関する複層膜は必ずしもイオン交換膜のみから成つている必要はなく、他のメタノール阻止効果を有する膜状物質との組合せ(重ね合せ)

ギーに変換される。イオン交換膜を複数枚重ねることによって、燃料阻止効果を増大し燃料利用効率を向上することができる。筆者等は特に液体燃

$$Q = P \frac{S \cdot T \cdot \Delta C}{N^2} \quad \dots(1)$$

Q : イオン交換膜を透過する液体燃料

P : 透過係数

S : イオン交換膜面積

T : 経過時間

ΔC : イオン交換膜両側の燃料濃度差

N : イオン交換膜重ね枚数

料としてメタノールを選びメタノール透過量とイオン交換膜重ね枚数との関係を測定した。使用したイオン交換膜はDu Pont de Nemours社製Nafion425である。実験の結果、(1)式又は第2図に示すごとく、メタノール(燃料)透過量はイオン交換膜を重ね合わせるにしたがい膜枚数の2乗に逆比例して小さくなることを確認した。一方電気抵抗は枚数に比例して増加する。メタノールがカソード(空気極)に達すると、酸素と反応す

てもよい。

本発明によれば、メタノールが空気極に達する量を減少することができる所以、電池電圧の低下を抑え、燃料の利用効率を高めることができる。

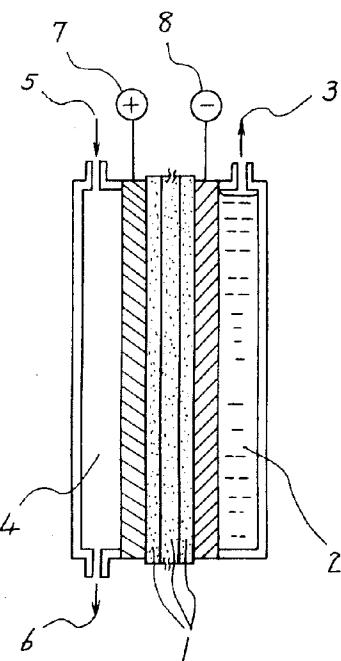
図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る燃料電池の断面模式図、第2図は膜のメタノール透過量及び膜の電気抵抗とイオン交換膜重ね枚数との関係を示す図、第3図は電池電圧の低下量と、低下原因である膜抵抗とメタノール透過による電池電圧低下の大きさとイオン交換膜重ね枚数との関係図である。第4図はメタノールによるカソード電位の低下を表わすグラフ、第5図は電池電圧と、カソード及びアノード電位の関係を示す線図である。

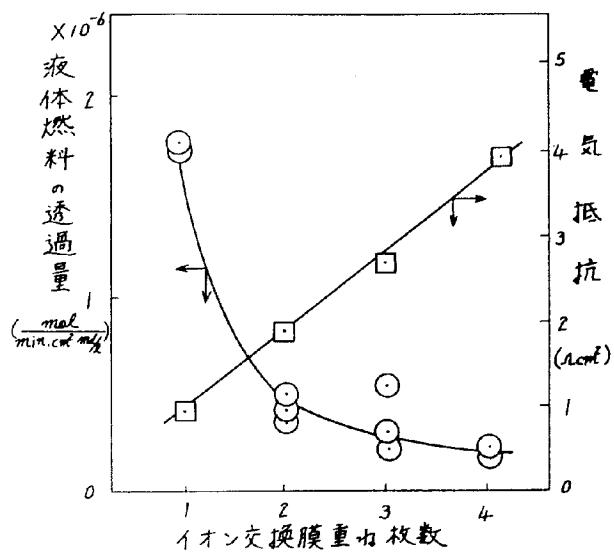
1…イオン交換膜、2…アノライト室、3…ガス排出口、4…空気室、5…空気入口、6…空気出口、7…カソード(空気極)、8…アノード(燃料極)、A…メタノールを原因とする電池電圧の低下、B…イオン交換膜の電気抵抗による電池電圧の低下、C…AとBを加算した電池電圧低下量

の合計、 E_1 …カソード電位、 E_2 …アノード電位。代理人 弁理士 高橋明夫
R4月1日

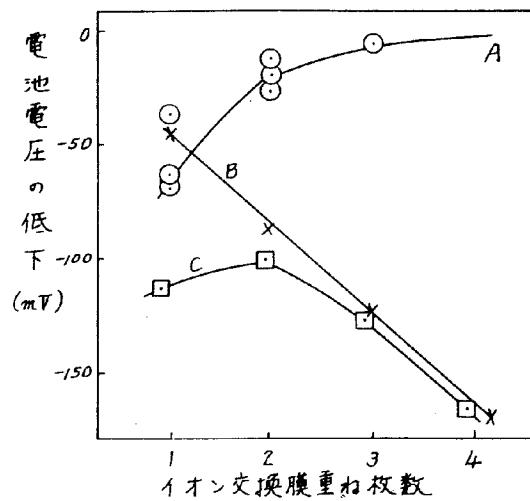
第 1 図



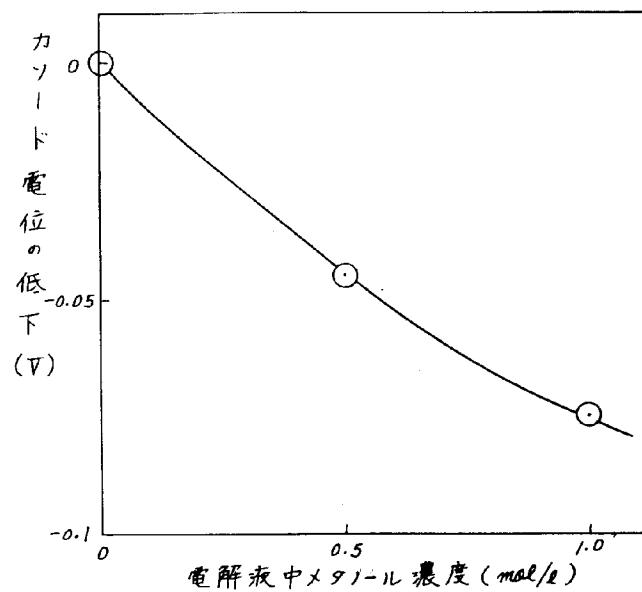
第 2 図



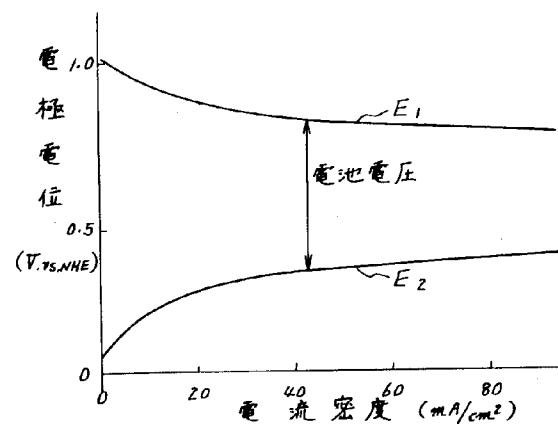
第 3 図



第 4 図



第 5 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-165274

(43)Date of publication of application : 30.09.1983

(51)Int.CI.

H01M 8/22

(21)Application number : 57-047429

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 26.03.1982

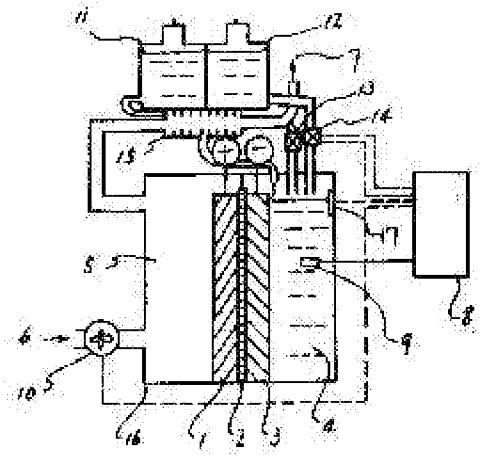
(72)Inventor : KAWANA HIDEJIRO
HORIBA TATSUO
IWAMOTO KAZUO
FUJITA KAZUNORI
TAMURA KOKI

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve operational stability of a fuel cell, by supplying fuel of methanol or the like and water independently of each other for a fuel electrode to hold a fuel ingredient and concentration of water in an anolyte in a steady state.

CONSTITUTION: A methanol fuel cell is formed such that an air electrode 1 as the cathode, ion exchange film 2 and a methanol electrode 3 as the anode are closely attached in parallel to each other. If the cell is started, a controller 8 is operated to control opening and closing of a methanol supply valve 14 and water supply valve 13 and supply water and methanol into an anolyte 4 in accordance with temperature by a thermometer 9. In this way, fuel and water are supplied independently of each other, and concentration of water and fuel in the anolyte can be easily controlled to steadily hold an operational condition of the methanol fuel cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58—165274

⑮ Int. Cl.³
H 01 M 8/22

識別記号

庁内整理番号
7268—5H

⑯ 公開 昭和58年(1983)9月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯ 燃料電池

⑯ 特 願 昭57—47429

⑯ 出 願 昭57(1982)3月26日

⑯ 発明者 川名秀治郎

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 藤田一紀

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑯ 出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑯ 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. メタノール、ギ酸、ホルマリン等の液体燃料を用いる酸性電解液型燃料電池において、燃料極に対してメタノール等の燃料と水を互いに独立して供給することを特徴とする燃料電池。

2. 前記水の供給量は、あらかじめ設定した燃料と水の混合割合にしたがい燃料消費量によって定めることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池。

3. 前記水と燃料は互いに混合しないように各々別の水タンクと燃料タンクに充填してあることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の燃料電池。

4. 前記燃料電池の燃料室から排出される排ガスは水タンク又は燃料タンクに連なる凝縮器を兼ねる熱交換器を通過して燃料電池外へ排出することを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の燃料電池。

5. 前記排ガスが熱交換器を通過する際に排ガス

中の水蒸気、燃料蒸気及び電解液から飛散した酸ミストを液化して、燃料室中の電解液にもどすことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の燃料電池。

6. 空気室から排出される水蒸気を含むガスは、上記熱交換器を通過し、凝縮した水は水タンクにもどすことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の燃料電池。

7. 空気室から排出される排ガスと燃料室から排出される排ガスが混合した後に熱交換器を通過することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の燃料電池。

8. 前記空気室から排ガスが熱交換器を通過して生じた凝縮水は燃料室中の電解液に注ぐことを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の燃料電池。

9. 燃料室中のアノライトが予め設定された下限温度以下の場合は燃料のみを、上限温度と下限温度の範囲では燃料と水を予め決められた割合で供給し、上限温度以上になつた場合は水だけを供給することを特徴とする特許請求の範囲第8項記載

の燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明は液体燃料を用いる酸性電解液型燃料電池に係り、特に硫酸電解液型メタノール・空気燃料電池の水及び燃料供給方法に関する。

燃料としてのメタノールはセルスタッフと硫酸タンクとを循環するアノライト中に供給する。メタノールは、メタノールセンサーで濃度を検知して、消費して濃度の低下した量を供給する。排ガスは熱交換器を通つて排出し、凝縮水は水タンクにもどす。

上記の如く、従来は、水の供給制御はされていなかつたので、アノライト(燃料室の電解液)中の水分は減少していき、そのために硫酸濃度及びメタノール濃度の調節は困難であつた。またアノライトの供給はメタノール及び硫酸で、水の供給は制御されていなかつた。

本発明の目的は、燃料電池のアノライト中燃料成分と水の濃度を定常に保つことにより燃料電池運転の安定性を向上させることにある。

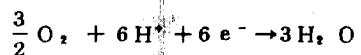
イオン交換膜を水素イオンに伴つて水が透過する。透過量は電気量1フアラデー当たり1から2モルである。すなわち、メタノール極でメタノールが1モル反応して6モルの水素イオンが発生しそれが空気極で酸素と反応して水に変わるとすれば、水素イオンに伴つて空気極へ移動する水は、6モル～1.2モルであるので空気室から出る水は約9モルから1.5モルである。この水は水蒸気となつて発散するのでこれが全て電池外へ出ると、周囲の湿度を上げると共に電池のアノライト中の水分をうしなうことになる。そこで空気室からの排ガスを熱交換器を通して水蒸気を回収してアノライト中又は水タンクにもどして利用する。

3) 電池始動時はアノライト温度が低いため電池の電圧は低く、温度が上がるにしたがつて電圧が上昇する。そこで電圧始動時は、燃料を十分に供給することで、アノライト中の燃料はイオン交換膜を通つて空気極で酸素と反応し発生する熱で電池をあたためる。温度が上昇し定常運転温度になつたら、水と燃料を供給する。温度が上昇しす

本発明は1) 燃料電池から発生する熱を有効に蓄熱する、2) 燃料室及び空気室から発散する水を電池外に出さず、もし系外に逃散した場合も必要水量を燃料室に供給する、3) 燃料及び水を別々に供給することによりすみやかに電池を定常状態にする、4) 上記方法により電池内アノライトの温度を最適値に保つことを目的としている。

1) の蓄熱は、排ガスを熱交換器に通し、排熱で水タンク又は及び燃料タンク中の水又は及び燃料を加温するものである。

2) 燃料室からの水分の発散は小量で、通常は炭酸ガスに伴つて出てくる硫酸ミストに含まれる程度と考えられる。一方空気室から次式で示す反応が空気極で進み水が発生する。6倍のH⁺はメタノ



ール極でメタノール1モルが水1モルと反応した時に生じるものである。すなわち空気極ではメタノール1モルの反応に伴つて水が3モル発生する。さらにメタノール極と空気極を分離しているイオ

ン交換膜を水素イオンに伴つて水が透過する。透過量は電気量1フアラデー当たり1から2モルである。すなわち、メタノール極でメタノールが1モル反応して6モルの水素イオンが発生しそれが空気極で酸素と反応して水に変わるとすれば、水素イオンに伴つて空気極へ移動する水は、6モル～1.2モルであるので空気室から出る水は約9モルから1.5モルである。この水は水蒸気となつて発散するのでこれが全て電池外へ出ると、周囲の湿度を上げると共に電池のアノライト中の水分をうしなうことになる。そこで空気室からの排ガスを熱交換器を通して水蒸気を回収してアノライト中又は水タンクにもどして利用する。

4) 上記運転制御方法を組み合わせることにより、アノライト成分の濃度及び温度を最適運転条件に保つものである。

以下、本発明の一実施例を第1図により説明する。

メタノール燃料電池はカソードとして空気極1、イオン交換膜2、アノードとしてメタノール極3が互いに平行に密着している。電池内にはアノライト4が入つておらず、空気極側には空気室5が位置する。空気入口6から入つた空気はブロワー10より空気室に送られる。空気極では酸素を消費し水蒸気を含んだ排ガスはメタノール極からの炭酸ガスを伴い熱交換器15に入りガス中の水分は凝縮してアノライト中にもどされる。この際とり出された熱は水タンク11中の水及びメタノ

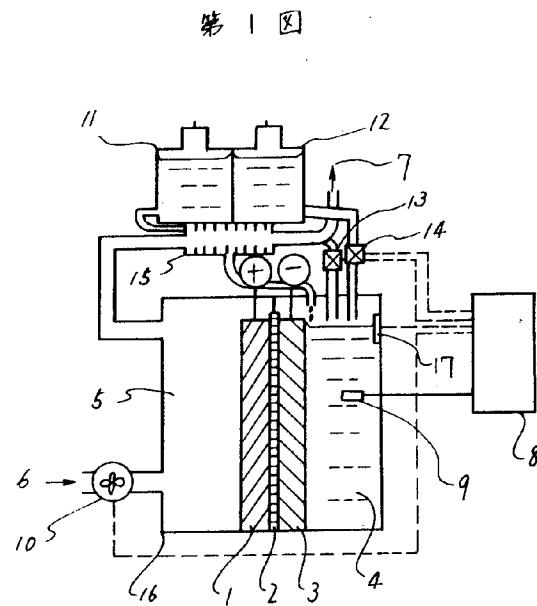
ルタンク 12 中のメタノールの加温に用いられる。水分を除去された排ガスは排出口 7 から電池外へ放出される。電池を始動すると、制御装置 8 が働き温度計 9 による温度にしたがつてメタノール供給バルブ 14 と水供給バルブ 13 の開閉を制御し水及びメタノールをアノライト 4 中に供給する。

本実施例によれば、空気極から放出される水分を熱交換器で水にもどして再利用するので、水が電池の外へ放出されるのを防止する。また、燃料と水の供給をおののおの独立に行なうので、アノライト中の水及び燃料濃度の制御をたやすくできる。燃料供給量制御は液面計 17 の指示により一高さに保つことで行なう。

本発明によれば、メタノール燃料電池運転条件を定常に保つことができ、水の電池外への逃散も最小限に抑えることができるので、電池の運転時の安定状態までの時間がみじかくでき、また電池周囲の湿度を高めることもない。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るメタノール燃料電池の構



第1図

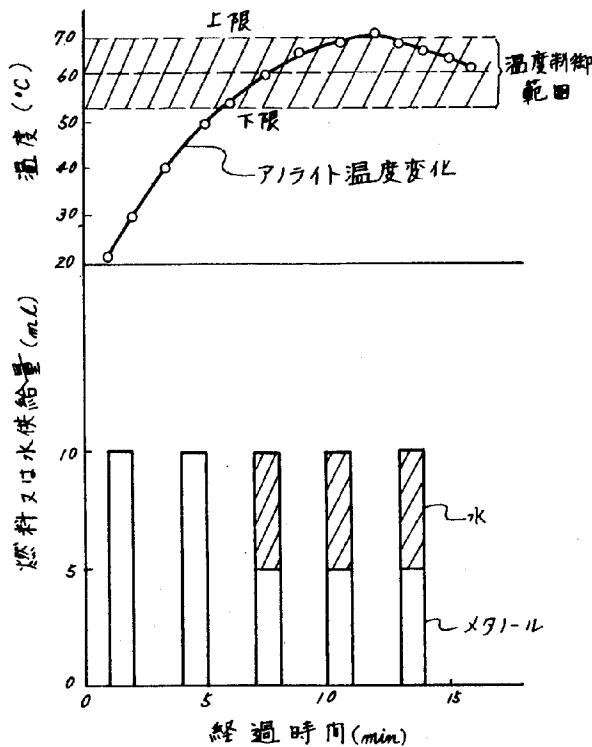
成概略図、第2図は、上部はアノライト温度変化と、温度の制御範囲（斜線）を、下部は経過時間にともなうメタノールと水の供給量を示す図である。

1…空気極、2…イオン交換膜、3…メタノール極、4…アノライト、5…空気室、6…空気入口、7…排出口、8…制御装置、9…温度計、10…プロワー、11…水タンク、12…メタノールタンク、13…水供給バルブ、14…メタノール供給バルブ、15…熱交換器、16…電池本体、17…液面計。

代理人 弁理士 高橋 明 



第2図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-186170

(43)Date of publication of application : 31.10.1983

(51)Int.CI.

H01M 8/06

(21)Application number : 57-067416

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.04.1982

(72)Inventor : HORIBA TATSUO

IWAMOTO KAZUO

KAWANA HIDEJIRO

FUJITA KAZUNORI

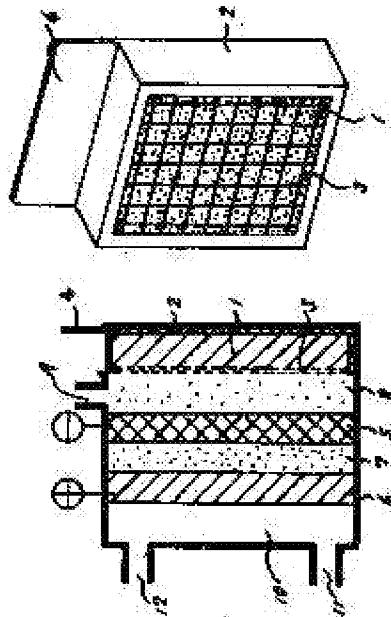
TAMURA KOKI

(54) FUEL ELEMENT OF LIQUID FUEL CELL AND LIQUID FUEL CELL ITSELF

(57)Abstract:

PURPOSE: To aim at improvement in the operability of liquid fuel as well as the promotion of miniaturization and lightness of a cell, by making the liquid fuel turn into a state of non-liquidity through a physical or chemical means.

CONSTITUTION: In this invention, methanol, formic acid, formalin or hydrazine, etc., are used by way of example, as the liquid fuel to be used, so that these fuel elements may be turned to a state of non-liquidity, there is a method that uses an adsorbent. As the adsorbent, for example, dextrin, dextran, silica gel, an active carbon, etc., can be used. In addition, there are some chemical methods such that formic acid is converted into sodium formate, hydrazine into hydrazinium sulfate, and methanol into sodium methylate respectively, and furthermore formaldehyde is converted into paraformaldehyde after being polymerized. Doing like this, if a fuel element 1 being turned to a state of non-liquidity is held in a cartridge body 2 and formed into a cartridge type, operation for attaching/detaching the fuel element to/from a fuel cell becomes very simple.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭58-186170

⑤Int. Cl.³
 H 01 M 8/06

識別記号 廷内整理番号
 7268-5H

④公開 昭和58年(1983)10月31日
 発明の数 3
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④液体燃料電池用燃料要素および液体燃料電池
 ②特 願 昭57-67416
 ②出 願 昭57(1982)4月23日
 ②發明者 堀場達雄
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ②發明者 岩本一男
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ②發明者 川名秀治郎
 日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内
 ②發明者 藤田一紀
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ②發明者 田村弘毅
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ②出願人 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内1丁目5
 番1号
 ④代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 液体燃料電池用燃料要素および液体燃料電池

特許請求の範囲

1. 液体燃料を物理的または化学的手段により非流動性の状態となし、隨時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようにしたことを特徴とする液体燃料電池用燃料要素。
 2. 液体燃料を吸着剤に吸着して非流動の状態としてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料要素。
 3. 液体燃料を他の物質と化学的に反応させてその塩類または重合体に変換し固形化してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料要素。
 4. 吸着剤はデキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンブラック、活性炭から選ばれるものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の液体燃料電池用燃料要素。

5. 塩類がギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、硫酸ヒドラジニウム、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、メタホルムアルデヒドおよびバラホルムアルデヒドから選ばれる固形化した燃料であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の液体燃料電池用燃料要素。
 6. 液体燃料を物理的または化学的手段により非流動性の状態となし、隨時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようにした燃料要素を、カートリッジに収納してなることを特徴とする液体燃料電池用燃料要素。
 7. 繊維状基材で包んだ燃料要素をカートリッジに収納したことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の液体燃料電池用燃料要素。
 8. アノード、カソードおよび上記両電極間に存在する電解液を含有するセパレータを含む液体燃料電池において、電解液が下記カートリッジ内に逆流しないような手段を介在して着脱自在のカートリッジを設け、該カートリッジ内に液体燃料を物理的または化学的手段により非流動性の状態と

なし、隨時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようとしたことを特徴とする液体燃料電池。

9. 液体燃料を吸着剤に吸着して非流動性の状態としてなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の液体燃料電池。

10. 液体燃料を他の物質と化学的に反応させてその塩類または重合体に変換し固形化してなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の液体燃料電池。

11. 液体燃料を、デキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンプラック、活性炭から選ばれる吸着剤に吸着してなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の液体燃料電池。

12. ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、硫酸ヒドラジニウム、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、メタホルムアルデヒドおよびバラホルムアルデヒドから選ばれる燃料要素を用いたことを特

方式が採用でき、かつ着脱の際でも劇薬である燃料の漏えいの心配がないという点で取扱い性のすぐれた全く新しいタイプの液体燃料電池用燃料要素を提供することにある。

また、別の目的は、前述の取扱い性に加え、小型、軽量化とも相俟つて可搬性のすぐれた液体燃料電池を提供することにある。

本発明の液体燃料電池用燃料要素は、物理的または化学的手段により非流動性の状態となし、隨時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようとしたことを特徴とする。

本発明において、使用される液体燃料としては例えはメタノール、ギ酸、ホルマリンあるいはヒドラジンなどが用いられる。これらの燃料を非流動性の状態にするということは、物理的または化学的手段により、常態において固形化ないしペースト状とするか、見かけ上固形化ないしペースト状とすることであり、外的手段なしには上記の状態を保持しうるものとすることを意味する。前記物理的または化学的手段としては公知の方法を採

用とする特許請求の範囲第10項記載の液体燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明は液体燃料電池用の燃料要素およびそれを用いた液体燃料電池に関するものである。

メタノールなどの液体燃料を用いる従来の燃料電池は特公昭48-44777号公報に見られるように燃料タンクを設け、そこからポンプなどの手段によつて電池本体に燃料を供給するというものであつた。しかし、このような燃料電池においてはポンプやその他の構機を必要とするため小型軽量化が難しく可搬型燃料電池としては大変不都合であつた。また、可搬型燃料電池としては液もれ対策が極めて重要な問題であるが、特に燃料自体がメタノールやホルマリンなどの劇薬にあつては十分な気密構造とする必要があり、設計上ならびに製作上、大きな問題となつてゐる。また、燃料の補充操作もかなり煩雑であり、特に民生用の可搬型燃料電池としては実用的とはいえなかつた。

本発明の1つの目的は、簡単な操作による着脱

用することができる、例えは代表的な例としては吸着剤を用いる方法がある。吸着剤としては例えはデキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンプラック、活性炭などを用いることができる。また、他の方法としてはギ酸をギ酸ナトリウムやギ酸カリウムに、ヒドラジンを硫酸ヒドラジニウム、メタノールを化学的に変換してリチウムメチラート、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートに、また、ホルムアルデヒドを重合してメタホルムアルデヒドあるいはバラホルムアルデヒドに変換するという化学的な方法もある。

前記のようにして非流動性の状態としたものを元の液体燃料にする復帰させる手段としては次のような方法がある。例えはデキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、あるいはけいそう土などに吸着した場合は水を加えることにより、カーボンプラックや活性炭に吸着した場合は加熱また

は加熱下に水を加えることにより、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、硫酸ヒドラジニウムは加水分解により、また、メタあるいはバラホルムアルデヒドは加熱下に水を加える方法などにより元の液体燃料に復帰させることができる。

本発明の燃料要素は紙、網目状基材、織布あるいは不織布などの繊維質基材に収納するか、あるいは一部分が上記のような基材で構成されているケース(カートリッジ)に収納して使用するのが便利である。第1図にその一例を示す。第1図において、1は非流動性の状態とした燃料要素、2はそれを収納するカートリッジ本体、3はカートリッジの一部に設けられた網目状基材(ネット)、4はカートリッジ本体の上部に設けられたつばである。このようにすれば燃料電池本体への装着あるいは取り外しは極めて簡単となり、また、着脱の際あるいは取り外した後の液漏れの心配が殆んどなく、取扱い性を飛躍的に向上させることができる。

なお、第1図に示す燃料要素1は繊維質基材

および上記両電極間に存在する電解液を含有する液体燃料電池において、電解液が下記カートリッジ内に逆流しないような手段を介在して着脱自在のカートリッジを設け、該カートリッジ内に液体燃料を物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようとした燃料要素を収納するようにしたことがある。

カートリッジタイプの燃料要素を用いる場合に特に問題になつたのは、カートリッジ着脱の際に電解液が漏洩しないようにすることである。本発明者らはこの問題を解決するために、カートリッジ装置後電池本体内の電解液が逆流しないようにしておけばよいことに着目し、逆流防止手段を介在してカートリッジを電池本体に装着するという前記燃料電池を見出すことができた。

次に前記燃料電池の一例を第3図および第4図により説明する。第3図および第4図は積層型液体燃料電池へ適用した場合の概略図で、13はカートリッジ(図示せず)を装着(収容)し、かつ下部に液体燃料を出口が設けられている燃料容器、

(図示せず)に入れたものをカートリッジに収納するようにしてもよい。

第1図に示すようなカートリッジタイプとすれば燃料電池に対する着脱作業は極めて簡単となる。上記カートリッジを燃料電池に装着した場合の一例を第2図に示す。第2図は燃料電池の構造を示す断面図で、5はアノード、6はカソード、7は電解液、8はアノライド室または燃料室、9は炭酸ガスなどの電池反応によつて生成したガスの排出口、10は空気などの酸化剤室、11は酸化剤供給口、12は水分などの反応生成物の排出口である。アノライド室または燃料室Bにはグラスウェルやポリプロピレン繊維質基材のような電解液により侵かされない繊維質基材を充填しておくことにより液体に復帰した燃料を拘束するのに好都合である。特に漏液防止の点でも有利である。

本発明者ら前記燃料要素を燃料電池に装着する手段について研究した結果、以下の燃料電池を見出した。

その特徴とするところは、アノード、カソード

14は逆流防止装置例えば逆止弁、15は燃料供給バルブ、16は燃料供給マニホールド、17は横層電池本体である。例えば前述の方法によつて液体に復帰した容器13に収納されたカートリッジ(図示せず)内の燃料は逆流防止装置14およびバルブ15を通してマニホールド16へ送られ、さらに、横層電池本体のアノードに供給される。上記の液体燃料電池においては燃料の補給あるいは交換などに当り、その着脱操作が簡単であるにも拘らず、電解液の漏えいの心配がないという大きな利点を有するものである。また、燃料供給のためのポンプなども不要であり、小型軽量化が可能である。また、逆流防止装置の設置により電解液の濃度を一定に保つことができるという利点も有する。第3図の場合は燃料容器13を、横層電池本体5に対し水平位置に、また、第4図は上方に設けたものである。第4図に示す液体燃料電池の場合は燃料の流下は重力の作用も加わるため燃料供給はより円滑に行なわれるという利点がある。

次に、本発明の燃料要素をつくり、これを実際

の燃料電池に適用した場合の実施例を示す。

実施例 1

〔燃料要素の製造〕

デキストリン 1 重量部を蒸留水 5 重量部に溶かし、これにメタノール 10 重量部を加えて混合する。得られた粉末をポリプロピレン不織布製の袋に入れ、これを第 1 図に示すポリプロピレン製のカートリッジ（ネットもポリプロピレン製）に収納した。

〔燃料電池の製作〕

白金黒 30 重量部およびポリテトラフルオロエチレン 3.5 重量部からなる混合物を白金金網に塗布し、窒素中、約 300 ℃で 0.5 時間焼成してアノードを作成した。また、白金黒 30 重量部とポリテトラフルオロエチレン 7.5 重量部からなる混合物を白金金網に塗布し、その片側にポリテトラフルオロエチレンの多孔性シート（防水膜）を重ね、300 kg/cm² の圧力で加圧した後、窒素中 300 ℃の温度下にて 0.5 時間焼成してカソードを作成した。次に、上記両電極を用い、第 2 図に

上記燃料要素を用い、実施例 1 と同様の構成の燃料電池を製作した。

得られた燃料電池のカートリッジに 2 重量部の水を加え、かつ燃料供給バルブを開いてアノードに燃料を供給し電池を運転した。この結果、電池の放電特性は第 5 図に示す特性とほぼ同様の特性を示した。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例になる燃料要素の斜視図、第 2 図は該燃料要素を装着した燃料電池の構造を示す断面図、第 3 図および第 4 図は他の実施例になる横層型液体燃料電池の概略図、第 5 図は本発明の一実施例になる液体燃料電池の放電特性を示すグラフである。

1 …燃料要素、2 …カートリッジ本体、3 …ネット、5 …アノード、6 …カソード、7 …電解液を含有するセパレータ、8 …アノライト室または液体燃料室、13 …燃料容器、14 …逆流防止装置、16 …マニホールド、17 …横層電池本体。

代理人弁理士高橋義理

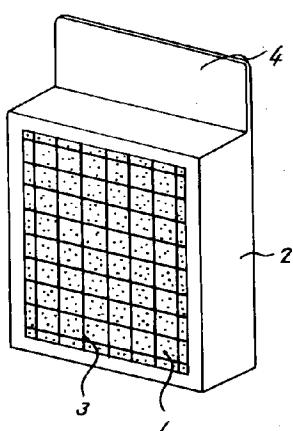
示す構成の燃料電池を製作した。セパレータとしては陽イオン交換膜（Du Pont 社製 Nafion 425）を用い、電解液としては 1.5 mol/l の硫酸水溶液を用い、上記陽イオン交換膜に含浸した。

次に、上記燃料電池に前記燃料要素を装着し、運転した。燃料は燃料カートリッジに収められているメタノールの重量の 2 倍の水を燃料カートリッジ内に圧入し、燃料供給バルブを開くことによりアノードに供給するようにした。上記電池の放電特性を第 5 図に示す。放電電流密度は 40 mA/cm^2 、温度は室温である。また、空気はプロアで供給した。第 5 図において、A 点および B 点は燃料要素の交換時点である。第 5 図から明らかに本発明の燃料電池は十分実用に供しうることが分る。

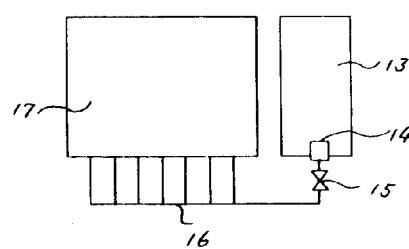
実施例 2

シリカ粉末 4 重量部とメタノール 1 重量部をよく混合し、これをろ紙で包み、かつポリプロピレン不織布製の袋に入れ、これを第 1 図に示すポリプロピレン製カートリッジに収納した。

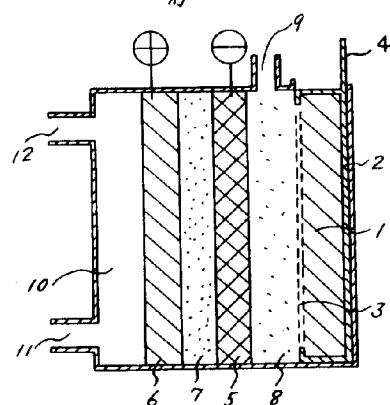
第1図



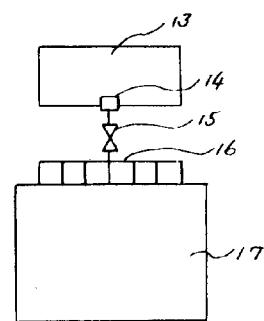
第3図



第2図



第4図



第5図

